

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. П. Н. Назаров, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 114, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
В. И. Арнольд. О функциях трех переменных	679
В. М. Борок. Приведение эволюционной системы линейных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами к одному уравнению	682
А. Г. Витушкин. Связь вариаций множества с метрическими свойствами дополнений	686
Д. Ф. Давиденко. К вопросу о решении разностным методом уравнения Лапласа с осевой симметрией	690
В. К. Захаров. Первая краевая задача для уравнения эллиптического типа четвертого порядка, вырождающегося на границе области	694
В. А. Ильин. О равномерной сходимости разложений по собственным функциям при суммировании в порядке возрастания собственных чисел	698
Ю. Г. Лумисте. О поверхностях V_n с многомерными изотропными сопряженными направлениями в пространствах R_N или S_N	702
И. М. Соболев. Многомерные интегралы и метод Монте-Карло	706
Г. Ц. Тумаркин. Об одновременном приближении в среднем комплекснозначных функций, заданных на нескольких контурах	710
И. Р. Шафаревич. Показатели эллиптических кривых	714

ГИДРОМЕХАНИКА

Б. В. Войцеховский. О спиновой детонации	717
Г. Г. Черный. Влияние малого затупления передней кромки профиля на его обтекание при большой сверхзвуковой скорости	721

ГИДРАВЛИКА

Г. К. Михайлов. О фильтрации в прямоугольной перемычке при весьма большой высоте капиллярного поднятия	725
--	-----

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

М. З. Народецкий. Решение задач плоской теории упругости с помощью специальных функций	729
Д. И. Шерман. Об одной задаче теории упругости со смешанными однородными условиями	733

С. А. Регирер. Диффузия вихревого слоя и теплообмен	737
---	-----

ФИЗИКА

Э. Е. Вайнштейн и Ю. Н. Васильев. Рентгеновские эмиссионные линии К β -группы титана в карбидах	741
Л. Н. Галкин и П. П. Феофилов. Люминесценция трехвалентного урана	745

ГИДРОЛОГИЯ

О. А. Алекин и Л. В. Бражникова. Новые данные по стоку растворенных веществ с территории СССР	748
---	-----

БИОФИЗИКА

О. Д. Дмитриевский, В. Л. Ермолаев и А. Н. Теренин. Прямые измерения времени жизни возбужденных молекул хлорофилла и аналогичных пигментов в различных средах	751
Н. В. Лучник. Влияние гибридизации на радиочувствительность	754
Е. Г. Салькова. Влияние облучения радиоактивным кобальтом Со ⁶⁰ на содержание витамина С в картофеле	757
И. М. Шапиро. К вопросу о местном и дистанционном действии рентгеновских лучей на процесс клеточного деления	760

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. И. Епифанов. Трение как сопротивление сдвигу тонких поверхностных слоев твердых тел	764
Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова и А. И. Никонорова. Об активизирующем влиянии пластической деформации на мартенситное превращение	768

ХИМИЯ

А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк, А. Е. Агрономов, И. М. Хорлина и Л. С. Конькова. Каталитическая дегидратация спиртов над безводным сульфатом магния	773
А. Н. Барышникова и А. И. Титов. Нитрование ароматических соединений азотным ангидридом по радикальному механизму	777
М. И. Кабачник и В. А. Гиляров. Об имидах кислот фосфора. Диалкилфосфорил-N-фенилтриазены и их соли	781
Н. С. Козлов и О. К. Козьминых. Каталитический синтез пара-, нитро-, амино- и сульфамидопроизводных 2-фенилхинолина и 2-фенил-5,6-бензохинолина	785
О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина и Е. Н. Матвеева. Окислительный распад эфиров целлюлозы	789
М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский. Каталитические превращения 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного угля и активированного угля	792
И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, И. И. Назарова, В. П. Виноградов, Б. К. Крупцов, О. А. Шаврыгина и Д. В. Назарова. Конденсация ацетилена с метилгептеноном и его аналогами. Синтез линалоола и его аналогов	796
А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова. Синтез алкилферроценов реакцией Фриделя—Крафтеа	800
Р. Д. Оболенцев и Б. В. Айвазов. К вопросу о хроматографическом выделении ароматических углеводов из их смеси с сераорганическими соединениями	803
М. И. Фарберов, К. А. Мачтина и С. И. Крюков. Два метода технического синтеза метилпентадиена	807
А. М. Халецкий, В. Г. Песин и Чжоу Цинь. Исследования в области химии пиазтиола. Окисление 3,4-бенз-1,2,5-тиодиазола и его производных	811

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. К. Андреев и Б. С. Самсонов. О термическом распаде нитроклетчатки в вакууме	815
А. Я. Апин и Ю. А. Лебедев. О взрывчатом разложении гексогена	819
Н. Н. Кавтарадзе. Адсорбция водорода на слоях никеля, конденсированных в глубоком вакууме	822
Б. С. Красиков и В. В. Сысоева. Точки нулевого заряда некоторых металлов и сплавов	826

	Стр.
В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян. Передача энергии при радиоллизе растворов перекиси бензоила	829
С. В. Нерпин и Н. Ф. Бондаренко. Исследование механических свойств тонких слоев жидкости в концентрированных эмульсиях методом фильтрации	833
Л. С. Палатник и А. И. Ландау. Обобщенная формулировка неравенства Гиббса	837
С. С. Семенов. Метод проверки уравнения состояния газов при высокой температуре	841
Л. И. Эдельман и Д. С. Соминский. Влияние добавок поверхностно-активных веществ на интенсивность вибрационного измельчения цемента	844
С. Г. Энтелис, В. Е. Петракович, Г. В. Коровина и Н. М. Чирков. Кинетика образования спирта и алкилкислоты при реакции пропилена с водной серной кислотой	848

ЕОХИМИЯ

И. И. Волков и Э. А. Остроумов. Определение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря	853
--	-----

ИОХИМИЯ

Н. С. Демянковская и М. П. Знаменская. Влияние кислорода на дезоксирибонуклеиновую кислоту мицелля актиномицета	856
К. М. Джемухадзе и Л. Ф. Милешко. Изменение катехинов при скручивании чайного листа	859

ЕОЛОГИЯ

Н. А. Лисицына. Коррозия кварца в мезо-кайнозойской коре выветривания Северного Казахстана	862
В. А. Разницын. Основные черты палеогеографии карбона Тимано-Печорской провинции	865
Ч. М. Халифа-Заде. К вопросу о нефтепроизводящем характере глинистых пород средней юры юго-восточного Кавказа	869
В. Н. Шилов. К вопросу о миоценовых вулканогенных формациях Южного Сахалина	873

ИНЕРАЛОГИЯ

В. Ф. Барабанов. Апофиллит из ущелья Гакмана в Хибинах	876
К. Ф. Кузнецов. Геокронит в рудах Екатерино-Благodatского месторождения	880
П. В. Павлов и Н. В. Белов. Кристаллическая структура гердерита, датолита и гадолинита	884

АЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Е. Руженцев. Верхнекаменноугольные аммониты в Средней Азии	889
---	-----

ИСТОЛОГИЯ

З. П. Жемкова. О разрастаниях трофобласта в фибриноидном веществе плаценты человека	893
Т. С. Иванова. Чувствительные элементы тонкого отдела кишечника	896

ОЛОГИЯ

В. Н. Куликова. Случай гермафродитизма гонады у медузы <i>Rathkea octopunctata</i>	899
--	-----

ИЗИОЛОГИЯ

И. П. Никитина. Условные интероцептивные и экстероцептивные рефлексы при ограниченном поступлении соли в организм	901
Н. М. Петрунь. Некоторые особенности дыхания человека через различные участки кожи	904

ИБРИОЛОГИЯ

Г. М. Игнатьева. Морфо-физиологическое исследование железы вылупления белуги — <i>Huso huso</i> (L.)	908
--	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

V. I. Arnold. On functions of three variables	67
V. M. Borok. Reduction to a single equation of an evolutionary system of linear partial differential equations with constant coefficients	68
A. G. Vitushkin. The relation of variations of a set to the metric properties of its complement	68
D. F. Davidenko. On the solution of Laplace's equation with axial symmetry by a difference method	69
V. K. Zakharov. The first boundary problem for an elliptical type of equation of order four, degenerating at the domain boundary	69
V. A. Ilyin. On the uniform convergence of expansions in characteristic functions when the sum is taken in the order of increasing characteristic numbers	69
U. G. Lumiste. On surfaces V_n with multidimensional isotropic conjugated directions in spaces R_N or S_N	70
I. M. Sobol. Multidimensional integrals and the Monte-Carlo method	70
G. C. Tumarkin. On simultaneous approximation in the mean of complex-valued functions given along several closed curves	71
I. R. Shafarevich. Exponents of elliptic curves.	71

FLUID MECHANICS

B. V. Voitsekhovskiy. The spin detonation	71
G. G. Cherny. Hypersonic flow past an aerofoil with a slightly blunted leading edge	72

HYDRAULICS

G. K. Mikhailov. Percolation in a rectangular cofferdam when the capillary rise is very high	72
--	----

THEORY OF ELASTICITY

M. Z. Narodetsky. The solution of two-dimensional problems in the theory of elasticity by means of special functions	72
D. I. Sherman. On a problem in the theory of elasticity with mixed homogeneous conditions	73

MATHEMATICAL PHYSICS

S. A. Regirer. The diffusion of the vortical layer and the exchange of heat	73
---	----

PHYSICS

E. E. Vainstein and Yu. N. Vasiliev. X-ray emission lines of the $K\beta$ -group of titanium in carbides	74
L. N. Galkin and P. P. Feofilov. The luminescence of trivalent uranium	74

HYDROLOGY

O. A. Alekin and L. V. Brazhnikova. New data on the drainage of materials in solution from the territory of the USSR	74
--	----

BIOPHYSICS

O. D. Dmitrievskiy, V. L. Ermolaev and A. N. Terenin. Direct life-time measurements of excited molecules of chlorophyll and analogous pigments in different media	75
N. V. Lutshnik. The influence of hybridization upon radio-sensitivity	75
E. G. Salkova. Vitamin C content in potato as affected by Co^{60} irradiation	75
I. M. Shapiro. On the problem of local and distant action of X-rays upon the process of cell-division	76

- G. I. Epifanov. Friction as resistance to shear of thin surface layers of solids 764
 G. V. Kurdiumov, O. P. Maximova and A. I. Nikonorova. The activating influence of plastic deformation on martensite transformation 768

CHEMISTRY

- A. A. Balandin, M. B. Turova-Polak, A. E. Agronomov, I. M. Khorlina and L. S. Konkova. Catalytic dehydration of alcohols over anhydrous magnesium sulphate 773
 A. N. Baryshnikova and A. I. Titov. The nitration of aromatic compounds by nitric anhydride according to the radical mechanism 777
 M. I. Kabachnik and V. A. Gilarov. On imides of phosphorus acids. The dialkylphosphoryl-N-phenyltriazenes and their salts 781
 N. S. Kozlov and O. K. Kozminykh. A catalytic synthesis of para-, nitro-, amino- and sulphamidoderivatives of 2-phenylquinoline and 2-phenyl-5,6-benzoquinoline 785
 O. P. Kozmina, V. I. Kurliankina and E. N. Matveyeva. Oxidation breakdown of cellulose ethers 789
 M. Yu. Lukina, S. V. Zotova and B. A. Kasansky. Catalytic transformations of 1,1,2-trimethylcyclopropane in the presence of palladium coated or activated charcoal 792
 I. N. Nazarov, B. P. Gusev, S. M. Makin, V. B. Mochalin, I. I. Nazarova, V. P. Vinogradov, B. K. Kruptsov, O. A. Shavryguina and D. V. Nazarova. The condensation of acetylene with methylheptenone and its analogues. The synthesis of linalool and its analogues 796
 A. N. Nesmeianov and N. S. Kochetkova. The synthesis of alkylferrocenes by Friedel-Crafts reaction 800
 R. D. Obolentsev and B. V. Aivazov. On the chromatographic liberation of aromatic hydrocarbons from their mixture with organosulphur compounds 803
 M. I. Farberov, K. A. Machtina and S. I. Kriukov. Two methods for a commercial scale production of methylpentadiene 807
 A. M. Khaletsky, V. G. Pesin and Chzho Tsin. Inquiries into the chemistry of piazothiole. The oxidation of 3,4-benzo-1,2,5-thiadiazole and its derivatives 811

PHYSICAL CHEMISTRY

- K. K. Andreyev and B. S. Samsonov. Thermal decomposition of nitrocellulose in vacuo 815
 A. J. Apin and Yu. A. Lebedev. Explosion decomposition of hexogen 819
 N. N. Kavtaradze. Adsorption of hydrogen on nickel layers condensed in high vacuum 822
 B. S. Krasikov and V. V. Sysoeva. Zero charge points of some metals and alloys 826
 V. A. Kronhaus and H. S. Bagdasarjan. Energy transfer by radiolysis of benzoyl peroxide solutions 829
 S. V. Nerpin and N. F. Bondarenko. An investigation of the mechanical properties of thin liquid layers in concentrated emulsions by the filtration method 833
 L. S. Palatnik and A. I. Landau. A generalized formulation of Gibbs inequality 837
 S. S. Semenov. A method of checking the equation of state for gases at high temperature 841
 L. I. Edelman and D. S. Sominsky. The influence of added-surface active substances on the vibrational grinding of cement 844
 S. G. Entelis, V. E. Petrakovich, G. V. Korovina and N. M. Chirkov. The kinetics of the formation of an alcohol and an alkyl acid in the reaction of propylene with a water solution of sulphuric acid 848

BIOCHEMISTRY

- I. I. Volkov and E. A. Ostroumov. Determination of thiosulphates in silt waters of the Black sea deposits 853

PHYSIOCHEMISTRY

- N. S. Demianovskaya and M. P. Znamenskaya. The influence produced by oxygen upon the desoxyribonucleic acid of *Actinomyces mycelium* 856
 K. M. Djemuhadze and L. F. Milesenko. Changes occurring in catechins in the course of rolling of tea leaves 859

N. A. Lisitsyna. Quartz corrosion in the mesocenozoic weathering crust of North Kazakhstan	862
V. A. Raznitsyn. The main features in the palaeogeography of the Carboniferous of the Timan-Pechora province	865
Ch. M. Khalifa-Zade. On the oil-producing nature of argillaceous rocks from the Middle Jurassic of the South-West Caucasus	869
V. N. Shilov. On the problem of miocenic volcanogenic formations of South Sakhalin	873

MINERALOGY

V. F. Barabanov. Apophyllite from the Gakman canyon at the Khibini . . .	876
K. F. Kuznetsov. Geochronite in ores of the Ecatherino-Blagodatsky deposit	880
P. V. Pavlov and N. V. Belov. The crystalline texture of herderite, datolite and gadolinite	884

PALAEONTOLOGY

V. E. Ruzhencev. The Upper Carboniferous ammonoids in Central Asia . . .	889
--	-----

HISTOLOGY

Z. P. Zhemkova. On trophoblast proliferation in the fibrinoid substance of human placenta	893
T. S. Ivanova. Sensory elements of the small intestine	896

ZOOLOGY

V. N. Kulikova. A case of hermaphroditism of the gonade in Rathkea octopunctata	899
---	-----

PHYSIOLOGY

I. P. Nikitina. Conditioned interoceptive and exteroceptive reflexes under conditions of restricted salt supply to the organism	901
N. M. Petrunj. Some peculiar features in the cutaneous respiration of man according to the skin area	904

EMBRYOLOGY

G. M. Ignatieva. Morpho-physiological studies of the hatching gland in Huso huso (L.)	908
---	-----

В. И. АРНОЛЬД

О ФУНКЦИЯХ ТРЕХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 IV 1957)

Далее вкратце указывается способ доказательства теоремы, которая доставляет полное решение 13-й проблемы Гильберта (в смысле опровержения высказанной Гильбертом гипотезы).

Теорема 1. Любая заданная на единичном кубе E^3 действительная непрерывная функция $f(x_1, x_2, x_3)$ трех переменных может быть представлена в виде

$$f(x_1, x_2, x_3) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_{ij}[\varphi_{ij}(x_1, x_2), x_3], \quad (1)$$

где функции двух переменных h_{ij} и φ_{ij} действительны и непрерывны.

А. Н. Колмогоровым недавно ⁽¹⁾ было получено представление

$$f(x_1, x_2, x_3) = \sum_{i=1}^3 h_i[\varphi_i(x_1, x_2), x_3], \quad (2)$$

где функции h_i и φ_i непрерывны, причем функции h_i действительны, а функции φ_i принимают значения, принадлежащие некоторому дереву Ξ . Дерево Ξ в конструкции А. Н. Колмогорова (для случая функции трех переменных) может быть взято не универсальным, а таким, что все его точки имеют индекс ветвления не превосходящий 3. Для этого функции u_{km}^r основной теммы ⁽¹⁾ (для $n=2$) следует выбрать так, чтобы они, кроме указанных там пяти свойств, обладали еще свойствами:

6) Граница каждого множества уровня каждой функции u_{km}^r делит плоскость не более чем на 3 части.

7) При любом r $G_{11}^r \supseteq E^2$.

В силу этого замечания теорема 1 является следствием существования представления (2) и следующей теоремы:

Теорема 2. Каково бы ни было семейство F действительных равномерно непрерывных функций $f(\xi)$, заданных на дереве Ξ , все точки которого имеют индекс ветвления ≤ 3 , можно так реализовать дерево в виде подмножества X трехмерного куба E^3 , что любая функция семейства F может быть представлена в виде

$$f(\xi) = \sum_{k=1}^3 f_k(x_k),$$

где $x = (x_1, x_2, x_3)$ есть образ $\xi \in \Xi$ в дереве X ; $f_k(x_k)$ — непрерывные действительные функции одного переменного, причем f_k непрерывно зависят от f (в смысле равномерной сходимости).

Введем некоторые вспомогательные понятия. Пусть K — конечный отрезочный комплекс, расположенный в E^3 и состоящий из отрезков, не параллельных ни одной из координатных плоскостей.

Определение 1. Система принадлежащих K точек

$$a_0 \neq a_1 \neq \dots \neq a_{n-1} \neq a_n$$

называется молнией, если отрезки $\overline{a_{i-1}a_i}$ перпендикулярны, соответственно, осям X_{α_i} и

$$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \neq \alpha_{n-1} \neq \alpha_n.$$

Конечная система попарно различных точек $a_{i_1 i_2 \dots i_n}$, занумерованных кортежами индексов $i_1 i_2 \dots i_n$, называется ветвящейся схемой, если: 1) существует только одна точка a_0 , занумерованная одним индексом; 2) вместе с $a_{i_1 i_2 \dots i_{n-1} i_n}$ в систему входит $a_{i_1 \dots i_{n-1}}$.

Определение 2. Ветвящаяся система точек $a_{i_1 \dots i_n}$, расположенных на K , называется выводящей схемой, если при фиксированном кортеже $i_1 \dots i_n$ совокупность точек вида $a_{i_1 \dots i_n i_{n+1}}$ лежит на плоскости, проходящей через $a_{i_1 \dots i_n}$, перпендикулярной некоторой оси координат $X_{\alpha_{i_1 \dots i_n}}$ и исчерпывает собою все точки пересечения этой плоскости с K , отличные от $a_{i_1 \dots i_n}$.

Дерево Ξ может быть представлено в виде

$$\Xi = \overline{\bigcup_{n=1}^{\infty} D_n}, \quad D_n \subset D_{n+1},$$

где D_n — конечные деревья, D_1 — простая дуга и D_{n+1} получается из D_n приклеиванием в некоторой точке p_n , не являющейся для D_n ни точкой ветвления, ни концевой точкой, отрезка S_n ⁽²⁾.

Обозначим через ω_n верхнюю грань колебаний функций $f \in F$ на компонентах разности $\Xi \setminus D_n$. Легко видеть, что

$$\omega_n \rightarrow 0 \quad \text{при } n \rightarrow \infty.$$

Поэтому можно выбрать такую последовательность

$$n_1 < n_2 < \dots < n_r < \dots,$$

что

$$\omega_n \leq \frac{1}{r^2} \quad \text{при } n \geq n_r.$$

Реализация X дерева Ξ в E^3 строится в виде:

$$X = \overline{\bigcup_{n=1}^{\infty} D'_n},$$

где D'_n — отрезочные комплексы, реализующие D_n так, что образы S'_n дуг S_n являются отрезками, не перпендикулярными осям координат.

Индуктивное построение D'_n производится так, чтобы $\bigcup_{n=1}^{\infty} D'_n$ было деревом ⁽²⁾ и с соблюдением следующих условий:

1) Любая функция $f \in F$ представляется на D_n в виде

$$f(\xi) = \sum_{k=1}^3 f_k^n(x_k), \quad (3)$$

где $f_k^n(x_k)$ непрерывно зависят от f .

2) Дерево D_n из любой точки a_0 имеет выводящую схему, в которой первое направление α_0 может быть выбрано произвольно.

3) Пусть A_n — множество точек D_n , являющихся образами точек ветвления E . Существует такое счетное множество $B_n \subseteq D_n$, $B_n \cap A_n = 0$, что полнии $a_0 \dots a_m$, начинающиеся в $a_0 \in D_n \setminus B_n$, не имеют общих точек с A_n и совпадающих точек $a_i = a_j$, $i \neq j$.

4) Если $n_r < n \leq n_{r+1}$, то

$$|f_k^n(x_k) - f_k^{n_r}(x_k)| \leq \left(3 + \frac{n - n_r}{n_{r+1} - n_r}\right) \frac{1}{r^2}. \quad (4)$$

Доказательство возможности индуктивного построения деревьев D_n и функций f_k^n с сохранением свойств 1)–4) слишком сложно, чтобы быть здесь изложенным. Грубо говоря, на каждом шагу приклеиваемый отрезок S'_{n+1} выбирается очень коротким, его направление и способ отображения S_{n+1} на S'_{n+1} выбираются так, чтобы обеспечить выполнение свойств 2) и 3) у D'_{n+1} . Сохранение равенства (3) при переходе от n к $n+1$ на вновь приклеенном отрезке S_{n+1} требует введения поправки $f_k^{n+1} - f_k^n$ к хотя бы одной из функций f_k^n на проекции S'_{n+1} на ось x_k . Для сохранения же равенства (3) на ранее построенном дереве D_n приходится эту поправку компенсировать новыми поправками к функциям f_k^n на ряде других отрезков. Точный способ введения этих поправок мы здесь не излагаем. Заметим только следующее: поправки эти должны быть таковы, чтобы при $n' = n+1$ сохранилось неравенство (4); при достаточной малости и надлежащем расположении S'_{n+1} их удастся пропустить для каждой функции f_k^n на конечной системе попарно не пересекающихся отрезков оси x_k ; в доказательстве такой возможности существенно используется то обстоятельство, что дерево D_n обладает свойствами 2) и 3).

Доказательство существования непрерывной функции

$$f_k(x_k) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_k^n(x_k)$$

и соблюдения равенства

$$f(\xi) = \sum_{k=1}^3 f_k(x_k)$$

на всем X несложно.

Я очень благодарен А. Н. Колмогорову за помощь и советы при выполнении этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Колмогоров, ДАН, 108, № 2, 179 (1956). ² К. Менгер, Kurventheorie, X, Berlin — Leipzig, 1932.

В. М. БОРОК

ПРИВЕДЕНИЕ ЭВОЛЮЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ К ОДНОМУ УРАВНЕНИЮ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 17 XII 1956)

Рассматривается система дифференциальных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами вида

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = P\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) u(x, t); \quad (1)$$

здесь $u(x, t) = \{u_1(x, t), \dots, u_N(x, t)\}$, $x = \{x_1, \dots, x_n\}$; $P\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ — квадратная матрица N -го порядка, элементами которой являются «полиномы» от «переменных» $i \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, i \frac{\partial}{\partial x_n}$ с постоянными коэффициентами.

Теорема 1. Система дифференциальных уравнений в частных производных вида (1) эквивалентна одному уравнению в частных производных с постоянными коэффициентами вида

$$\frac{\partial^N u(x, t)}{\partial t^N} = \sum_{m=1}^N P_m\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) \frac{\partial^{N-m} u(x, t)}{\partial t^{N-m}} \quad (2)$$

(или системе из нескольких уравнений вида (2), каждое из которых интегрируется независимо от остальных).

Доказательство. Пусть $E_1(\lambda), \dots, E_N(\lambda)$ — инвариантные множители (1) матрицы $P(s) (s = \{s_1, \dots, s_n\})$, которая получается из матрицы $P\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ путем замены «переменного» $i \frac{\partial}{\partial x_k}$ на $s_k (k = 1, \dots, n)$,

и пусть $E_j(\lambda) = \lambda^{k_j} - P_{1j}(s) \lambda^{k_j-1} - \dots - P_{k_j j}(s) \quad (j = 1, \dots, N;$

$\sum_{j=1}^N k_j = N)$, $P_{mj}(s) (m = 1, \dots, k_j)$ — полином от s_1, \dots, s_n .

Допустим, что $E_1(\lambda) = \dots = E_j(\lambda) \equiv 1$, $E_{j+1}(\lambda) \neq 1$ и построим квази-диагональную матрицу

$$Q(s) = \left\| \begin{array}{cccc} E_1 & & & \\ & E_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & E_{N-j} \end{array} \right\|; \quad (3)$$

здесь в недиагональных блоках все элементы равны нулю, а диагональный блок E_p строится по правилу

$$E_p(s) = \left\| \begin{array}{cccccccc} 0 & 1 & . & . & . & . & . & 0 & 0 \\ & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & & 0 & . & . & . & . & 0 & 1 \\ & P_{k_{j+p}, j+p}(s) & P_{k_{j+p-1}, j+p}(s) & \dots & P_{2, j+p}(s) & P_{1, j+p}(s) & & & \end{array} \right\|. \quad (4)$$

Как известно (1), матрицы $P(s)$ и $Q(s)$ имеют одинаковые инвариантные множители и потому подобны. Следовательно, найдется матрица $T_1(s)$ ($\det T_1(s) \neq 0$) такая, что $Q(s) = T_1(s) P(s) T_1^{-1}(s)$. При этом можно матрицу $T_1(s)$ выбрать так, чтобы ее элементы были полиномами от s_1, \dots, s_n .

Положим теперь $v(x, t) = T_1\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) u(x, t)$, где матрица $T_1\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ получается из матрицы $T_1(s)$ заменой каждого s_j на $i \frac{\partial}{\partial x_j}$ ($j = 1, \dots, n$). Если вектор-функция $u(x, t)$ была решением системы (1), то вектор-функция $v(x, t)$ будет решением системы

$$\frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = Q\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) v(x, t). \quad (5)$$

Таким образом, применяя дифференциальный оператор $T_1\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ к решению $u(x, t)$ системы (1), получаем решение $v(x, t)$ системы (5).

Пусть $v_0(x, t)$ — некоторое решение системы (5). Найдём решение $u(x, t)$ системы $T_1\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) u = v_0(x, t)$; такое решение всегда существует (в обобщенных функциях) (2). Тогда $u(x, t)$ будет решением системы (1). Таким образом, каждое решение системы (5) получается в результате применения дифференциального оператора $T_1\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ к некоторому решению системы (1).

Аналогичным образом, представив матрицу $Q(s)$ в виде $Q = T_2^{-1} P T_2$, где элементы матрицы $T_2(s)$ являются полиномами от s_1, \dots, s_n , убеждаемся в справедливости обратного утверждения: применяя к решению $v(x, t)$ системы (5) оператор $T_2\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ (матрица $T_2\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ получается из матрицы $T_2(s)$ путем замены каждого s_j на $i \frac{\partial}{\partial x_j}$ ($j = 1, \dots, n$)), получаем решение $u(x, t)$ системы (1), и каждое решение $u(x, t)$ системы (1) получается применением оператора $T_2\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$ к некоторому решению $v(x, t)$ системы (5). Таким образом, система (1) эквивалентна системе (5) (в классе обобщенных функций). В силу вида матрицы $Q(s)$, из (3) и (4) получаем, что система (5) распадается на $N - j$ систем, каждая из которых интегрируется независимо от остальных и имеет вид

$$\frac{\partial v_{(p)}(x, t)}{\partial t} = E_p\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) v_{(p)}(x, t), \quad (6)$$

где $v_{(p)}(x, t) = \{v_{k_{j+1}+\dots+k_{j+p-1}+1}(x, t), \dots, v_{k_{j+1}+\dots+k_{j+p}}(x, t)\}$.

Система (6) относительно вектор-функции $v_{(p)}(x, t)$, очевидно, эквивалентна одному уравнению относительно функции $w_p(x, t) = v_{k_{j+1}+\dots+k_{j+p-1}+1}(x, t)$:

$$\frac{\partial^{k_{j+p}} w_p(x, t)}{\partial t^{k_{j+p}}} = \sum_{m=1}^{k_{j+p}} P_{m, j+p}\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) \frac{\partial^{k_{j+p}-m} w_p(x, t)}{\partial t^{k_{j+p}-m}},$$

что и заканчивает доказательство теоремы.

Система (1) называется гиперболической ⁽³⁾, если характеристические корни $\lambda_1(s_1, \dots, s_n), \dots, \lambda_N(s_1, \dots, s_n)$ ($s_k = \sigma_k + i\tau_k$, $k = 1, \dots, n$) матрицы $P(s)$ удовлетворяют условиям

$$\max_{1 \leq j \leq N} \operatorname{Re} \lambda_j(s_1, \dots, s_n) \leq A_1 |s| \quad \text{при } |s| = \left(\sum_{j=1}^n |s_j|^2 \right)^{1/2} \geq 1, \quad (7)$$

$$\max_{1 \leq j \leq N} \operatorname{Re} \lambda_j(\sigma_1, \dots, \sigma_n) \leq A_2.$$

Теорема 2. Если система (1) гиперболическая, то задача Коши для нее может быть сведена к задаче Коши для системы первого порядка. Доказательство теоремы 2 опирается на следующую лемму:

Лемма. Пусть $R(\lambda) = \lambda^N - R_1(s)\lambda^{N-1} - \dots - R_N(s)$ — полином от λ , коэффициенты которого $R_j(s) = R_j(s_1, \dots, s_n)$ ($j = 1, \dots, N$) — полиномы от комплексных переменных $s_k = \sigma_k + i\tau_k$ ($k = 1, \dots, n$); $\lambda_j(s) = \lambda_j(s_1, \dots, s_n)$ ($j = 1, \dots, N$) — его корни.

Тогда, если при $|s| = (|s_1|^2 + \dots + |s_n|^2)^{1/2} \geq 1$

$$\max_{1 \leq j \leq N} \operatorname{Re} \lambda_j(s) \leq C_1 |s|^k, \quad (8)$$

то при $|s| \geq 1$

$$\max_{1 \leq j \leq N} |\lambda_j(s)| \leq C_2 |s|^k. \quad (8')$$

Доказательство теоремы 2. Задача Коши для системы (1) с начальным условием $u(x, 0) = u_0(x)$, как вытекает из теоремы 1, может быть сведена к задаче Коши для системы уравнений вида

$$\frac{\partial^{n_k} v_k(x, t)}{\partial t^{n_k}} = \sum_{m=1}^{n_k} P_{mk} \left(i \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{\partial^{n_k-m} v_k(x, t)}{\partial t^{n_k-m}} \quad (9)$$

$$\left(k = 1, \dots, l; \quad \sum_{k=1}^l n_k = N \right)$$

с начальным условием $\left. \frac{\partial^p v_k(x, t)}{\partial t^p} \right|_{t=0} = v_{kp}(x)$ ($p = 0, \dots, n_k-1$; $k = 1, \dots, l$),

причем функция $v_0(x)$ должна быть решением системы $T_2 \left(i \frac{\partial}{\partial x} \right) v_0 = u_0$, где $v_0(x) = \{v_{1,0}(x), \dots, v_{l,n_l-1}(x), \dots, v_{l,n_l-1}(x)\}$; $u_0(x) = \{u_{1,0}(x), \dots, u_{N,0}(x)\}$.

Покажем, что каждое из уравнений (9) есть уравнение типа Ковалевской, т. е. степень полинома $P_{mk}(s)$ не превосходит числа m .

Пусть, как в доказательстве теоремы 1, $E_j(\lambda) = \lambda^{h_j} - P_{1j}(s)\lambda^{h_j-1} \dots - P_{k_j j}(s) = (\lambda - \lambda_1(s))^{l_{j1}} \dots (\lambda - \lambda_{t_j}(s))^{l_{jt_j}}$; здесь $j = 1, \dots, N$; $1 \leq t_j \leq N$; $k_j = \sum_{i=1}^{t_j} l_{ji}$; $\sum_{j=1}^N k_j = N$; $\lambda_r(s)$ ($r = 1, \dots, N$) — характеристические корни матрицы $P(s)$ (среди них могут быть равные). Тогда

$$P_{mj}(s) = (-1)^{m-1} \sum_{1 \leq j_r \leq t_j (1 \leq r \leq m), j_i \neq j_l (i \neq l)} \lambda_{j_1}(s) \dots \lambda_{j_m}(s). \quad (10)$$

В силу гиперболичности системы (1) и леммы при $|s| \geq 1$ имеет место оценка

$$\max_{1 \leq j \leq N} |\lambda_j(s)| \leq A_3 |s|. \quad (11)$$

Тогда из (10) и (11) следует, что при $|s| \geq 1$ $|P_{mj}(s)| \leq A_4 |s|^m$. Значит, степень полинома $P_{mj}(s)$ по совокупности переменных s_1, \dots, s_n не выше m , и, следовательно, порядок дифференциального оператора $P_{mj}\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right) = P_{mj}\left(i \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, i \frac{\partial}{\partial x_n}\right)$ также не превосходит m . Тогда каждое уравнение системы (9) является уравнением типа Ковалевской, а для последних утверждение теоремы справедливо ⁽⁴⁾.

Доказательство леммы. Поскольку $\lambda_j(s)$ ($j = 1, \dots, N$) — корни полинома $R(\lambda)$, то $R_1(s) = \sum_{j=1}^N \lambda_j(s), \dots, R_N(s) = \prod_{j=1}^N \lambda_j(s)$.

Введем обозначения ($j = 1, \dots, N$): $\operatorname{Re} R_j(s) = L_j(s) = L_j(\sigma_1, \dots, \sigma_n, \tau_1, \dots, \tau_n)$; $\operatorname{Im} R_j(s) = T_j(s) = T_j(\sigma_1, \dots, \sigma_n, \tau_1, \dots, \tau_n)$; $\operatorname{Re} \lambda_j(s) = \mu_j(s) = \mu_j(s_1, \dots, s_n)$; $\operatorname{Im} \lambda_j(s) = \nu_j(s) = \nu_j(s_1, \dots, s_n)$.

Пусть $M(S) = \max_{1 \leq j \leq N} \nu_j(s)$ при $\max_{1 \leq j \leq n} |s_j| \leq S$. Имеет место формула ^{(5)*}

$$M(S) = aS^{k_1}(1 + o(1)), \quad (12)$$

где либо $a = 0$, либо $a \neq 0$ — действительное число, k_1 — рациональное число и $o(1) \rightarrow 0$ при $S \rightarrow \infty$.

Допустим $k_1 > k$ и выберем k_2 так, чтобы $k_1 > k_2 > \frac{k + (N-1)k_1}{N} > k$. В силу (12) среди функций $\nu_j(s)$ ($j = 1, \dots, N$) найдутся несколько функций $\nu_{j_1}(s), \dots, \nu_{j_q}(s)$, которые на некоторой последовательности точек $s_p = (s_{1p}, \dots, s_{np})$ ($|s_p| \rightarrow \infty$ по $p \rightarrow \infty$) удовлетворяют оценке

$$|\nu_{j_r}(s_p)| > p |s_p|^{k_2} \quad (r = 1, \dots, q). \quad (13)$$

Допустим, что $q < N$ и четно. Тогда из (8), (12) и (13) можно сделать заключение, что полиномы $L_q(s)$ и $T_q(s)$ имеют различные степени: степень $L_q(s)$ не меньше числа qk_2 , а степень $T_q(s)$ не больше, чем $k + (q-1)k_1 < qk_2$. Полиномы $L_q(s)$ и $T_q(s)$, как действительная и мнимая части одного и того же полинома $R_q(s)$, должны иметь одинаковую степень. Поэтому найдется функция $\nu_{j_{q+1}}(s)$, удовлетворяющая оценке (13). Таким образом, все функции $\nu_j(s)$ ($j = 1, \dots, N$) удовлетворяют (13). Тогда $L_N(s)$ имеет степень, не меньшую числа Nk_2 , а степень $T_N(s)$ не превосходит $k + (N-1)k_1 < Nk_2$. Так как полиномы $L_N(s) = L_N(\sigma_1, \dots, \sigma_n)$ и $T_N(s) = T_N(\sigma_1, \dots, \tau_n)$ должны иметь одинаковую степень, то получается противоречие, доказывающее, что $k_1 \leq k$. (Рассуждения приведены для четного N ; при N нечетном полиномы $L_N(s)$ и $T_N(s)$ следует поменять местами.) Теперь из (8) и (12) следует (8'), что и требовалось.

Автор пользуется случаем принести глубокую благодарность проф. Г. Е. Шилову за научное руководство.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

* А. И. Мальцев, Основы линейной алгебры, 1948. ¹ L. E. H. n e p' p r e i s, Am. J. Math., 76, № 4, 883 (1954). ² И. М. Гельфанд, Г. Е. Ш и л о в, Усп. матем. наук, 8, в. 6 (1953). ³ И. Г. Петровск и й, Лекции об уравнениях с частными производными, 1953. ⁴ L. G. a r d i n g, Acta Math., 85, № 1—2 (1951).

* В ⁽⁵⁾ формула (12) доказана для $M_1(S) = \max_{1 \leq j \leq N} \mu_j(s)$ при $\max_{1 \leq j \leq N} |s_j| \leq S$; в нашем случае доказательство аналогично.

А. Г. ВИТУШКИН

СВЯЗЬ ВАРИАЦИИ МНОЖЕСТВА С МЕТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДОПОЛНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 26 XII 1956)

В заметке уточняются ранее полученные ⁽¹⁾ результаты, выражающие связь вариации множества с метрическими свойствами его дополнения. Доказывается, что, если одно множество достаточно хорошо аппроксимирует другое множество, то вариации первого должны быть велики по отношению к энтропии ⁽²⁾ второго множества. Такого рода результаты приводят к некоторым интересным оценкам из теории табулирования.

Обозначения: E_n — n -мерное евклидово пространство; $X = X_1, X_2, \dots, X_n$ — ортонормированный базис этого пространства; x_1, x_2, \dots, x_n — координаты произвольной точки $x \in E_n$ относительно этой системы координат; τ_i^k — k -мерная координатная плоскость из E_n , $i = 1, 2, \dots, C_n^k$; $\beta_i^{n-k}(z)$ — $(n-k)$ -мерная плоскость из E_n , содержащая точку z из τ_i^k и ортогональная к τ_i^k ; ω — n -мерный замкнутый правильный * куб из E_n ; $V_0^w(e \cap \beta_i^{n-k}(z))$ — число компонент (нулевая вариация) пересечения множества $e \subset E_n$ с плоскостью $\beta_i^{n-k}(z)$, лежащих строго внутри куба ω ; $V_{\tau_i^k}^w(e) = \int_{\tau_i^k} V_0^w(e \cap \beta_i^{n-k}(z)) dz$ — вариация порядка k множества e внутри

куба ω относительно плоскости τ_i^k ; $V_k^w(e) = \frac{1}{C_n^k} \sum_{i=1}^{C_n^k} V_{\tau_i^k}^w(e)$ — вариация по

рядка k множества e внутри куба ω ; $V^w(e) = \sum_{k=0}^n V_k^w(e)$ — вариация мно-

жества e внутри куба ω ; $A(e, \omega)$ — глубина погружения множества e в куб ω (верхняя грань расстояний от точек множества $e \cap \omega$ до границы куба ω); $N_\varepsilon(e)$ — мощность минимальной ε -сети множества $e \subset E_n$ в метрике C (за расстояние между точками при этом принимается максимум модуля по координатной разности); e_i^k — проекция множества e на пло-

скость τ_i^k ; $\mu_\varepsilon^k(e) = \max \left[\frac{\log N_\varepsilon(e_i^k)}{-\log \varepsilon} \right]^{**}$ — максимум (по i) метрической ε -размерности проекции множества e на k -мерную координатную плоскость; в частности, $\mu_\varepsilon^n(e) = -\frac{\log N_\varepsilon(e)}{\log \varepsilon}$.

Лемма 1. Пусть e — замкнутое подмножество E_n такое, что при всяком положительном l $V_{p+l}^w(e) = 0$ ($p < n$).

* Куб будем называть правильным, если его ребра параллельны координатным осям.

** Здесь и всюду в дальнейшем будем иметь в виду двоичный логарифм.

Тогда существует $k \geq 0$ такое, что

$$V_k^w(e) \geq \frac{[A(e, w)]}{2^k C_n^k}.$$

Доказательство леммы аналогично доказательству леммы 58 работы (1) (стр. 196) и отличается от него лишь большей кропотливостью. Эту лемму можно, по-видимому, улучшить, а именно, в знаменателе правой части оценки можно заменить 2^k на $p+1$.

Лемма 2. Пусть f — произвольное ограниченное подмножество E_n ; $\omega \subset w$ — множество, удовлетворяющее условиям леммы 1 и такое, что $V_k^w(e \cap \beta_i^{n-k}(z)) \leq V_0$ при всевозможных $k \leq p$, i, z (V_0 зависит лишь от w).

Тогда в E_n — e можно вписать правильный n -мерный замкнутый куб ω' , центр которого принадлежит множеству f , а длина ε его ребра может быть выбрана произвольной в пределах, задаваемых неравенством

$$\left(\frac{1}{6\varepsilon}\right)^{\mu_{6\varepsilon}^n(f) - \mu_{6\varepsilon}^p(f)} \geq (24)^p C_n^m V_0,$$

где m — минимальное из p и $n/2$.

Доказательство. В f фиксируем $N_{6\varepsilon}(f)$ точек $\{a_i\}$, попарно удаленных друг от друга (в смысле метрики C) не менее, чем на 3ε . Обозначим через ω_i правильный куб из E_n с центром в точке a_i , со стороной длины 3ε , а через ω'_i — концентрический ω_i куб со стороной длины ε .

Если предположить, что каждый из кубов $\{\omega'_i\}$ содержит точки из e , то оказалось бы, в силу леммы 1, что для некоторого $k \leq p$

$$\sum_i V_k^{\omega'_i}(e) \geq \left(\frac{N_{6\varepsilon}(f)}{p}\right) \left(\frac{\varepsilon^k}{2^k C_n^k}\right) > \frac{N_{6\varepsilon}(f) \varepsilon^k}{4^p C_n^m},$$

$$\sum_i V_k^{\omega'_i}(e) \leq V_0 (6\varepsilon^k) \left(\frac{1}{6\varepsilon}\right)^{\mu_{6\varepsilon}^k(f)}.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{1}{6\varepsilon}\right)^{\mu_{6\varepsilon}^n(f) - \mu_{6\varepsilon}^p(f)} \leq (24)^p C_n^m V_0,$$

что противоречит формулировке леммы, т. е. лемма 2 доказана.

Лемма 3. Пусть f — произвольное ограниченное подмножество E_n ; $\omega \subset w$ — множество, удовлетворяющее условиям леммы 1 и такое, что $V_k^w(e) \geq 0$.

Тогда в E_n — e можно вписать n -мерный замкнутый правильный куб с центром на f со стороной произвольной длины ε , удовлетворяющей неравенству

$$\varepsilon^p N_{6\varepsilon}(f) \geq 4^p C_n^m V^w(e)$$

и см. в формулировке леммы 2).

Доказательство аналогично доказательству леммы 2.

Теорема 1. Пусть $e \subset \omega$ удовлетворяет условиям леммы 2.

Тогда в ω — e можно вписать правильный n -мерный замкнутый куб со стороной длины $d \geq \rho / \sqrt[n-p]{C_n^m V_0}$, где ρ — длина ребра куба ω ; $c \leq 12$ — абсолютная константа.

Теорема 2. Пусть $e \subset \omega$ удовлетворяет условиям леммы 3. Тогда в $\omega - e$ можно вписать правильный n -мерный замкнутый куб ω' со сто-

роной длины $d \geq \frac{\rho}{\sqrt[n-p]{c^n V^\omega(e)}}$, где $c \leq 12$ — абсолютная константа; ρ —

длина ребра куба ω .

Теоремы легко получаются из лемм 2 и 3. Для этого достаточно за f принять концентрический куб ω куб со стороной, равной, например, $\rho/3$. Доказательство того, что $c \leq 12$, получается непосредственно из леммы 1.

Оценим теперь величину $V_0^\omega(e \cap \beta_i^{n-k}(z))$ для некоторых конкретных множеств.

Лемма 4. Всякий уровень полинома P_k^n от n переменных степени k , рассматриваемого лишь на некотором n -мерном замкнутом шаре, состоит не более чем из $(k+1)^n$ компонент и разбивает всякий шар, а, следовательно, и все пространство E_n также не более чем на $(k+1)^n$ частей.

Лемма доказывается методами, аналогичными изложенным в работе О. А. Олейник⁽³⁾. При этом в качестве основного полинома рекомендуется рассматривать не P_k^n , а $P_k^n \left[r^2 - \sum_{i=1}^n (x_i - x_i^0)^2 \right]$, где r и $\{x_i^0\}$ — соответственно, радиус и координаты центра упомянутого в формулировке леммы шара.

Определение. Функцию $r_q^k(y)$, определенную на E_p , назовем кусочно-рациональной, если она удовлетворяет следующим условиям:

А. Существует конечный набор определенных на E_p полиномов P_1, P_2, \dots, P_l таких, что сумма их степеней не превосходит q и при всяком наборе индексов $\beta_i = \pm 1$ ($i = 1, 2, \dots, l$) на соответствующем множестве

$e_\beta = e_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_l} = \prod_{i=1}^l e_{\beta_i}^i$ функция $r_q^k(y)$ совпадает с некоторой рациональ-

ной функцией $r_\beta^k(y) = \frac{P_\beta^k(y)}{Q_\beta^k(y)}$ ($\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_l)$, $\beta_i = \pm 1$), где $e_{\beta_i}^i = \{P_i \geq 0\}$

при $\beta_i = +1$ и $e_{\beta_i}^i = \{P_i \leq 0\}$ при $\beta_i = -1$; $P_i^k(y)$ и $Q_i^k(y) \neq 0$ суть полиномы от p переменных степени не выше k .

В. $r_q^k(y)$ всюду на E_p однозначна и непрерывна.

Короче говоря, функция $r_q^k(y)$ задается так: уровнем полинома $P =$

$= \prod_{i=1}^l P_i$ пространство E_p разбивается на 2^l замкнутых областей $\{e_\beta\}$, по-

парно пересекающихся разве лишь по границам, на каждой из которых $r_q^k(y)$ задается своей формулой, а на пересечении всякой пары областей соответствующие им формулы задаются совпадающими.

Нулевой уровень полинома P будем называть барьером функции $r_q^k(y)$, а число q — порядком барьера.

Отметим, что в силу леммы 4 $2^l \leq (q+1)^p$.

Лемма 5. Пусть $e \subset E_n$ — образ p -мерного замкнутого шара $\Sigma \subset E_p$ при преобразовании, задаваемом равенствами $t_i = r_{q,i}^k(y)$ ($i = 1, 2, \dots, n$), где $\{r_{q,i}^k(y)\}$ — кусочно-рациональные функции от y с общим барьером порядка $q > 0$.

Тогда для всякого правильного куба $\omega \subset E_n$ и произвольных l, i, z имеет место неравенство

$$V_0^\omega(e \cap \beta_i^{n-l}(z)) \leq 2(q+1)^p (2q+2k+1)^p.$$

Доказательство. В силу непрерывности рассматриваемого преобразования $V_0^w(e \cap \beta_i^{n-l}(z))$ не превосходит числа $V_0(e_0)$ компонент нулевого множества уровня e_0 функции $f_z(y) = \sum_{i=1}^l [r_{q,i}^h(y) - t_i(z)]^2$ (суммирование ведется по номерам всех координатных осей, содержащихся в $\beta_i(z)$), рассматриваемой лишь на шаре Σ . Обозначим через e_β^0 и \bar{e}_β^0 нулевые уровни полиномов $P_{2k}^\beta = \sum_{i=1}^l [P_{\beta,i}^h(y) - t_i(z)Q_{\beta,i}^h(y)]^2$ и $P_{(2q+2k)}^\beta = P_{2k}^\beta + (P)^2$ (соответственно), где $P_{\beta,i}^h(y)$ и $Q_{\beta,i}^h(y)$ — полиномы, представляющие функцию $r_{q,i}^h = P_{\beta,i}^h(y) / Q_{\beta,i}^h(y)$.

Учитывая лемму 4, нетрудно убедиться в следующих неравенствах:

$$\begin{aligned} V_0^w(e \cap \beta_i^{n-l}(z)) &\leq V_0(e_0) \leq \sum [V_0(e_\beta^0) + V_0(\bar{e}_\beta^0)] \leq \\ &\leq 2^l [(2k+1)^p + (2q+2k+1)^p] \leq \\ &\leq 2^l [2(2k+2q+1)^p] \leq 2(q+1)^p(2q+2k+1)^p. \end{aligned}$$

Лемма доказана.

Лемма 6. Пусть f — произвольное подмножество правильного куба $\subset E_n$; e — образ пространства E_p в E_n ($p < n$) при преобразовании, задаваемом кусочно-рациональными функциями $t_i = r_{q,i}^h(y)$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Тогда в E_n — e можно вписать n -мерный правильный открытый куб f' с центром на f со стороной длины ε , задаваемой равенством

$$\left(\frac{1}{6\varepsilon}\right)^{\mu_{6\varepsilon}^n(f) - \mu_{6\varepsilon}^p(f)} = 2C_n^m [5(q+1)(q+k+1)]^{2p}.$$

Лемма легко получается из лемм 2 и 5.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. В и т у ш к и н, О многомерных вариациях, М., 1955. ² А. Н. К о л м о г о р о в, ДАН, 108, № 3, 385 (1956). ³ О. А. О л е й н и к, Матем. сборн., 28, № 3, 635 (1951).

Д. Ф. ДАВИДЕНКО

К ВОПРОСУ О РЕШЕНИИ РАЗНОСТНЫМ МЕТОДОМ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА С ОСЕВОЙ СИММЕТРИЕЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 18 XII 1956)

В заметке ⁽¹⁾ мы предложили один разностный метод решения осесимметрической задачи Дирихле для уравнения Лапласа

$$\Delta u = \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0, \quad (1)$$

где r — радиальная координата; z — координата, направленная вдоль оси симметрии. При этом для получения конкретных разностных уравнений мы строили гармонические функции $\Phi_{2n-1}(r, z)$ ($n = 1, 2, \dots$) и $\Phi_{2n}(r, z)$ ($n = 0, 1, \dots$) при помощи гармонических полиномов

$$P_k^*(r, z) = (\sqrt{r^2 + z^2})^k P_k\left(\frac{z}{\sqrt{r^2 + z^2}}\right) \\ k = 0, 1, \dots, \quad (2)$$

где $P_k(x)$ — полиномы Лежандра. Ниже мы получаем еще один вид функций $\Phi_{2n-1}(r, z)$ и $\Phi_{2n}(r, z)$ и при помощи этих новых функций строим разностные уравнения по 5 и по 9 точкам, которые в этом случае получаются несколько более точными и более удобными для теоретических исследований.

1°. Поставим себе целью найти функцию $u(r, z)$, которая в области G плоскости r, z , ограниченной контуром Γ , удовлетворяет уравнению (1), а на Γ принимает заданные значения. Относительно искомой функции $u(r, z)$ будем предполагать, как и в ⁽¹⁾, что она обладает в области G непрерывными и ограниченными производными до нужного нам порядка.

Покроем область G квадратной сеткой с шагом h и обозначим координаты произвольного узла через r_0, z_0 . Будем предполагать по-прежнему, что кривая Γ пересекает прямые, образующие сетку, исключительно в узлах сетки.

Лемма. Если произвольная функция $S(r, z)$ удовлетворяет соотношению

$$\Delta S(r, z) = -\frac{4}{r} \frac{\partial T(r, z)}{\partial r}, \quad (3)$$

где $T(r, z)$ — гармоническая функция, то функция

$$Q(r, z) = S(r, z) + T(r, z) \ln r^2 \quad (4)$$

является гармонической.

В самом деле, определяя $\Delta Q(r, z)$, имеем

$$\Delta Q(r, z) = \Delta S(r, z) + \ln r^2 \Delta T(r, z) + \frac{4}{r} \frac{\partial T(r, z)}{\partial r}.$$

Отсюда, учитывая (3) и гармоничность функции $T(r, z)$, находим $T(r, z) = 0$, что и требовалось доказать.

В частности, если $T(r, z)$ — однородный полином степени k (2)

$$T(r, z) = P_k^*(r, z),$$

в качестве $S(r, z)$ можно взять, в силу (3), также однородный полином $S(r, z) = S_k(r, z)$ той же степени k и, следовательно, функция (4) в данном случае будет иметь вид

$$Q_k(r, z) = S_k(r, z) + P_k^*(r, z) \ln r^2. \quad (5)$$

Коэффициенты полиномов $S_k(r, z)$ определяем методом неопределенных коэффициентов.

Пользуясь гармоническими полиномами (2) и функциями (5), можно строить функции $\Phi_{2n-1}(r, z)$ и $\Phi_{2n}(r, z)$, которые при $n = 0, 1, 2, \dots$ имеют вид:

$$\Phi_0(r, z) = P_0^*, \quad \Phi_1(r, z) = P_1^*.$$

$$\Phi_2(r, z) = \frac{r_0}{2} Q_0 - q_0 P_0^*, \quad \Phi_3(r, z) = \frac{r_0}{2} Q_1 - q_0 P_1^*,$$

$$\Phi_4(r, z) = -\frac{1}{2} P_2^* - \frac{r_0^2}{4} Q_0 + q_1 P_0^*,$$

$$\Phi_5(r, z) = -\frac{1}{6} P_3^* - \frac{r_0^2}{4} Q_1 + q_1 P_1^*, \quad (6)$$

$$\Phi_6(r, z) = -\frac{r_0}{4} Q_2 + \frac{1}{2} q_0 P_2^* + \frac{r_0^3}{8} Q_0 + q_2 P_0^*,$$

$$\Phi_7(r, z) = -\frac{r_0}{12} Q_3 + \frac{1}{6} q_0 P_3^* + \frac{r_0^3}{8} Q_1 + q_2 P_1^*,$$

$$\Phi_8(r, z) = \frac{1}{24} P_4^* + \frac{r_0^2}{8} Q_2 - \frac{1}{2} q_1 P_2^* - \frac{r_0^4}{32} Q_0 - \frac{r_0^3}{16} \left(\frac{5}{4} r_0 - q_0 \right) P_0^*,$$

для сокращения записи мы обозначили

$$P_k^* = P_k^*(r, z - z_0), \quad Q_k = Q_k(r, z - z_0),$$

$$q_0 = \frac{r_0}{2} \ln r_0^2, \quad q_1 = \frac{r_0}{2} \left(q_0 - \frac{r_0}{2} \right), \quad q_2 = \frac{r_0^2}{4} (r_0 - q_0),$$

функции $Q_k(r, z)$ ($k = 0, 1, 2, 3$), в силу (5), имеют вид:

$$Q_0(r, z) = \ln r^2, \quad Q_1(r, z) = z \ln r^2,$$

$$Q_2(r, z) = r^2 + \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right) \ln r^2, \quad Q_3(r, z) = 3zr^2 + \left(z^3 - \frac{3}{2} zr^2 \right) \ln r^2.$$

Функции вида (6) дают возможность получить методом, изложенным в п. 2, разностные уравнения для любого числа привлекаемых узлов проволочной сетки.

Для квадратной сетки с шагом h разностные соотношения, составленные по 5 точкам, имеют следующий вид:

$$u(r_0, z_0) = b_1 u(r_0 + h, z_0) + b_2 u(r_0 - h, z_0) + b_3 [u(r_0, z_0 + h) + u(r_0, z_0 - h)] + R, \quad (7)$$

$$u(h, z_0) = {}^2/5 u(2h, z_0) + {}^3/10 [u(h, z_0 + h) + u(h, z_0 - h)] + R_1, \quad (7)$$

$$u(0, z_0) = {}^2/3 u(h, z_0) + {}^1/6 [u(0, z_0 + h) + u(0, z_0 - h)] + R_0, \quad (7)$$

где

$$b_1 = 4\xi^2 \rho(\xi) \ln(1 - \xi), \quad b_2 = -4\xi^2 \rho(\xi) \ln(1 + \xi), \\ b_3 = \rho(\xi) E(\xi), \quad \rho(\xi) = \frac{1}{2d(\xi)}, \quad \xi = \frac{h}{r_0}, \quad r_0 \geq 2h,$$

$$d(\xi) = E(\xi) + 2\xi^2 \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi}, \quad E(\xi) = 2\xi \ln(1 - \xi^2) + \xi^2 \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi},$$

$$|R| \leq Ch^4 M_4 + O(h^6), \quad |R_1| \leq C_1 h^4 M_4 + O(h^6), \quad |R_0| \leq C_0 h^4 M_4 + O(h^6).$$

Здесь C , C_1 и C_0 — вполне определенные постоянные, не зависящие от шага сетки h и u ; M_4 — верхняя грань модулей четвертых производных u в открытой области G , в которых дифференцирование по r проводится четное число раз.

Разностные соотношения, составленные по 9 точкам, в данном случае имеют вид

$$u(r_0, z_0) = b_1 u(r_0 + h, z_0) + b_2 u(r_0 - h, z_0) + b_3 [u(r_0 + h, z_0 + h) + u(r_0 + h, z_0 - h)] + b_4 [u(r_0, z_0 + h) + u(r_0, z_0 - h)] + b_5 [u(r_0 - h, z_0 + h) + u(r_0 - h, z_0 - h)] + \bar{R}, \quad (8)$$

$$u(h, z_0) = {}^{17}/_{53} u(2h, z_0) + {}^7/_{106} [u(2h, z_0 + h) + u(2h, z_0 - h)] + {}^{29}/_{106} [u(h, z_0 + h) + u(h, z_0 - h)] + \bar{R}_1, \quad (8)$$

$$u(0, z_0) = {}^{17}/_{29} u(h, z_0) + \frac{5}{58} [u(0, z_0 + h) + u(0, z_0 - h)] + {}^7/_{58} [u(h, z_0 + h) + u(h, z_0 - h)] + \bar{R}_0, \quad (8)$$

где

$$b_1 = -2\rho(\xi) [S(\xi) - \xi^2 \sigma_0(\xi) B(\xi)], \quad b_2 = 2\rho(\xi) [T(\xi) - \xi^2 \sigma_1(\xi) B(\xi)],$$

$$b_3 = \rho(\xi) S(\xi), \quad b_4 = \rho(\xi) R(\xi), \quad b_5 = -\rho(\xi) T(\xi),$$

$$\rho(\xi) = \frac{1}{2D(\xi)}, \quad \xi = \frac{h}{r_0}, \quad r_0 \geq 2h,$$

$$D(\xi) = R(\xi) + \xi^2 [\sigma_0(\xi) - \sigma_1(\xi)] B(\xi),$$

$$S(\xi) = A(\xi) \gamma_1(\xi) + \sigma_0(\xi) \omega(\xi), \quad T(\xi) = A(\xi) \gamma_2(\xi) + \sigma_1(\xi) \omega(\xi),$$

$$R(\xi) = \xi [B(\xi) \gamma_3(\xi) - 2A(\xi)] - [\sigma_0(\xi) - \sigma_1(\xi)] [C(\xi) + A(\xi)],$$

$$A(\xi) = -B(\xi) + 4\sigma_0(\xi) \sigma_1(\xi), \quad \omega(\xi) = C(\xi) + {}^1/8 \xi^2 B(\xi),$$

$$B(\xi) = (2 + \xi) \sigma_0(\xi) + (2 - \xi) \sigma_1(\xi),$$

$$C(\xi) = -4\sigma_0(\xi) \sigma_1(\xi) + {}^1/2 (3 + \xi^2) [\sigma_0(\xi) + \sigma_1(\xi)] + {}^1/8 \xi (10 + \xi^2) [\sigma_0(\xi) - \sigma_1(\xi)],$$

$$\gamma_1(\xi) = \sigma_0(\xi) + \xi (1 - {}^1/2 \xi), \quad \gamma_2(\xi) = \sigma_1(\xi) - \xi (1 + {}^1/2 \xi),$$

$$\gamma_3(\xi) = {}^1/3 [B(\xi) + \sigma_0(\xi) + \sigma_1(\xi)], \quad \sigma_0(\xi) = \ln(1 - \xi), \quad \sigma_1(\xi) = \ln(1 + \xi),$$

$$|\bar{R}| \leq \bar{C} h^8 M_8 + O(h^{10}), \quad |R_1| \leq \bar{C}_1 h^8 M_8 + O(h^{10}),$$

$$|R_0| \leq \bar{C}_0 h^8 M_8 + O(h^8).$$

сь \bar{C} , \bar{C}_1 и \bar{C}_0 — вполне определенные постоянные, независимые от h и u ; ($i = 6, 8$) — верхняя грань модулей i -х производных u в открытой асти G при $r \geq h$ ($i = 8$) и $r = 0$ ($i = 6$), в которых дифференцирование r проводится четное число раз.

Отбрасывая в уравнениях (7) и (8) остаточные члены R , R_1 и R_0 и \bar{R} , и \bar{R}_0 , которые представляют величины малые по сравнению с остальными, получим две системы уравнений в конечных разностях. Каждая из этих систем дает возможность определить при заданных значениях u и G приближенные значения функции u во всех внутренних узлах сетки асти G .

Решение системы линейных уравнений можно проводить при этом или методом итерации или методом последовательного группового исключения известных при помощи обращения матриц.

Отметим, что разностные уравнения, полученные из (7³) и (8³), совпадают с соответствующими уравнениями, приведенными в (2) и (1) соответственно. Необходимо также отметить, что коэффициенты b_i в формулах (7) и (8) при $r_0 = nh$ ($n = 2, 3, \dots$) положительны, в то время как в формуле, приведенной в (1), некоторые из них принимают и отрицательные значения.

2°. В качестве примера рассмотрим задачу о нахождении электрического поля внутри цилиндрической коробки кругового сечения радиуса R , $z \leq H$, оба основания которой заземлены, а боковая поверхность заряжена до потенциала V_0 . Полагая $H = R = V_0 = 1$ и выбирая $h = 0,25$, получаем для узлов, расположенных на оси z , следующие результаты: по формулам (7) 0,17629808; 0,24598536; по формулам (8) 0,16464955; 0,2322553; по формулам, приведенным в (1), 0,16471404; 0,23229634; по формулам С. А. Гершгорина (2) 0,17778664; 0,24792036; по формуле, приведенной Г. А. Гринбергом в (3), 0,16453967; 0,23217446. Таким образом, результат, полученный по формулам (7), несколько точнее результата, полученного по формулам С. А. Гершгорина (2), а результат, полученный по формулам (8), точнее результата, полученного по формулам, приведенным в (1). В заключение выражаю глубокую благодарность акад. С. Л. Соболеву за ценные советы и указания.

Поступило
3 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Ф. Давиденко, ДАН, 110, № 6 (1956). ² С. А. Гершгорин, Журн. кл. физ., 6, в. 3—4, 3 (1929). ³ Г. А. Гринберг, Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений, Изд. АН СССР, 1948.

В. К. ЗАХАРОВ

ПЕРВАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКА, ВЫРОЖДАЮЩЕГОСЯ НА ГРАНИЦЕ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 XI 1956)

В настоящей заметке рассматривается первая краевая задача для общего уравнения четвертого порядка

$$\begin{aligned} Lu \equiv & - \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(a_{1111} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(a_{1212} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(a_{2222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \right. \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^3}{\partial x \partial y} \left(a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3}{\partial x^2} \left(a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3}{\partial y^2} \left(a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^3}{\partial x \partial y} \left(a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \Big\} + a_{111} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + a_{122} \frac{\partial^3 u}{\partial x \partial y^2} + a_{112} \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial y} + \\ & + a_{222} \frac{\partial^3 u}{\partial y^3} + a_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2a_{12} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + a_{22} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \\ & + a_1 \frac{\partial u}{\partial x} + a_2 \frac{\partial u}{\partial y} + a_0 u = h \end{aligned} \quad (1)$$

эллиптического типа с двумя независимыми переменными, вырождающегося на части границы области, примыкающей к оси Ox . Уравнение (1) рассматривается в конечной области D , расположенной в верхней полу плоскости и имеющей часть границы Γ_0 на оси Ox . Остальную часть границы обозначим через Γ_1 . Считаем, что граница Γ_1 такова, что для нее имеют место теоремы вложения С. Л. Соболева (1).

Предполагаем, что коэффициенты при старших производных в уравнении (1) непрерывны в замкнутой области $\bar{D} \equiv D \cup \Gamma$, $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_0$ и дважды непрерывно дифференцируемы в $D^\delta = D \cap (y > \delta)$, где $\delta > 0$ и любое; a_{111} , a_{112} , a_{122} и a_{222} трижды непрерывно дифференцируемы в D^δ ; a_{11} , a_{12} и a_{22} дважды непрерывно дифференцируемы в D^δ ; a_1 и a_2 непрерывно дифференцируемы в D^δ ; a_0 непрерывен в D^δ . Предполагаем также, что

$$c^2 y^\alpha \leq a_{2222} \leq C^2 y^\alpha,$$

где $\alpha \geq 0$. Если $\alpha = 0$, то будем предполагать, что $a_{1111} \rightarrow 0$ при $y \rightarrow 0$. Для определенности будем считать, что в каждой точке области \bar{D} форма

$$A^4(\xi_1, \xi_2; x, y) \equiv a_{1111} \xi_1^4 + a_{1212} \xi_1^2 \xi_2^2 + a_{2222} \xi_2^4 + a_{1112} \xi_1^3 \xi_2 + a_{1222} \xi_1 \xi_2^3 \geq 0$$

при $\xi_1^2 + \xi_2^2 > 0$, причем знак равенства достигается лишь в точках Γ_0 .

Теорема 1. Пусть для любых действительных чисел ξ_1, ξ_2 ($\xi_1^2 + \xi_2^2 > 0$) форма $A^4(\xi_1, \xi_2; x, y) \geq 0$, где знак равенства достигается лишь в точках Γ_0 . Сделаем замену: $\xi_1^2 = \xi_{11}$, $\xi_1 \xi_2 = \xi_{12}$, $\xi_2^2 = \xi_{22}$. Тогда существует достаточно гладкая функция $\lambda = \lambda(x, y)$ такая, что форма

$$\begin{aligned} B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) & \equiv A^2(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) + \lambda(\xi_{12}^2 - \xi_{11} \xi_{22}) \equiv \\ & \equiv a_{1111} \xi_{11}^2 + (a_{1212} + \lambda) \xi_{12}^2 + a_{2222} \xi_{22}^2 + a_{1112} \xi_{11} \xi_{12} - a_{1222} \xi_{12} \xi_{22} - \lambda \xi_{11} \xi_{22} \geq 0 \end{aligned}$$

при $\xi_{11}^2 + \xi_{12}^2 + \xi_{22}^2 > 0$; $\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}$ — любые действительные числа, при-
ем знак равенства может достигаться лишь в точках Γ_0 .

Так же как в работе (3), вводится пространство $\dot{\Omega}^*$ и пространство $\dot{\Omega}$ с метрикой, заданной через скалярное произведение

$$\{Gu, Gv\} = \iint_D \left[a_{1111} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + (a_{1212} + \lambda) \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + a_{2222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{1}{2} a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\lambda}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\lambda}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right] dx dy, \quad (2)$$

это возможно в силу теоремы 1.

Считаем, что при $\alpha \geq 0, \beta \geq 0$ выполнены следующие условия:

$$c_1^2 y^\beta \leq a_{1212} + \lambda \leq C_1^2 y^\beta, \quad 0 \leq y^\alpha \xi_{22}^2 \leq C_2^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y),$$

$$0 \leq y^\beta \xi_{12}^2 \leq C_3^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y), \quad 0 \leq a_{1111} \xi_{11}^2 \leq C_4^2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y)$$

для любых действительных $\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}$.

Введем обозначения:

$$N_1 = a_2 - 2 \frac{\partial \bar{a}_{12}}{\partial x} - \frac{\partial \bar{a}_{22}}{\partial y} + \frac{\partial^2 a_{122}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 a_{222}}{\partial y^2}, \quad N_2 = 2 \frac{\partial a_{222}}{\partial y} + \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22},$$

$$\iint_D uv dx dy = [u, v],$$

$$\bar{a}_{11} = a_{11} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2}, \quad \bar{a}_{12} = a_{12} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y}, \quad \bar{a}_{22} = a_{22} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}.$$

Через $\mathcal{L}_D^\sigma(\sigma)$, $\sigma = \sigma(x, y)$, $(x, y) \in D$, будем обозначать пространство функций, суммируемых в квадрате с весом $\sigma(x, y)$ по области D : $[u, u] < +\infty$.

Случай а) При $0 \leq \alpha < 1, \beta \geq 0$ первая краевая задача для уравнения (1) с однородными граничными условиями ставится следующим образом: ищется обобщенное решение уравнения (1), обращающееся в нуль на $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_0$ вместе с производной по нормали,

Пусть в некоторой окрестности Γ_0 выполнены следующие условия:

Случай б) $1 \leq \alpha < 3, \beta \geq 1; 0 \leq \beta < 1, \alpha \geq 1$:

$$\begin{aligned} 1) N_1 &\geq -c_1^2 y^{-2} |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } \alpha = 1, \\ N_1 &\geq -c_1^2 y^{\alpha-3} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } 1 < \alpha < 2, \\ N_1 &\geq -c_1^2 y^{\beta-1} \text{ или } N_1 \geq -c_1^2 y^{\alpha-3} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } 2 \leq \alpha < 3, \\ N_1 &\geq -c_1^2 y^{\beta-1} && \text{при } \alpha \geq 3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) N_2 &\leq c_2^2 y^{-1} |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } \alpha = 1, \\ N_2 &\leq c_2^2 y^{\alpha-2} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } 1 < \alpha < 2, \\ N_2 &\leq c_2^2 y^\beta \text{ или } N_2 \leq c_2^2 y^{\alpha-2} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } 2 \leq \alpha < 3, \\ N_2 &\leq c_2^2 y^\beta && \text{при } \alpha \geq 3; \end{aligned}$$

3) либо

$$\begin{aligned} |a_{222}| &\leq c^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } \alpha = 1, \\ |a_{222}| &\leq c^2 y^{\alpha-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } 1 < \alpha < 3, \alpha > 3, \\ |a_{222}| &\leq c^2 y^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } \alpha = 3; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
|a_{122}| &\leq c_3^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \text{ при } \alpha = 1, \beta \leq 1; \alpha \leq 1, \beta = 1, \\
|a_{122}| &\leq c_3^2 y^{\gamma-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \text{ при } \alpha \geq 1, \beta > 1; \alpha > 1, \beta \geq 1; \quad (4) \\
a_{112} &\leq c_4^2 y^{\beta-1} \text{ при } 0 \leq \beta < 1, \\
a_{122} &\leq c_4^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \text{ при } \beta = 1, \quad (5) \\
a_{112} &\leq c_4^2 y^{\beta-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \text{ при } \beta > 1;
\end{aligned}$$

либо

$$\begin{aligned}
-\tilde{c}^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} &\leq a_{222} \leq 0 \quad \text{при } \alpha = 1, \\
-\tilde{c}^2 y^{\alpha-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} &\leq a_{222} \leq 0 \quad \text{при } 1 < \alpha < 3, \alpha > 3, \quad (6) \\
-\tilde{c}^2 y^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} &\leq a_{222} \leq 0 \quad \text{при } \alpha = 3; \\
a_{112} &\leq 0; \quad a_{122}^2 - 3a_{112}a_{222} \leq 0.
\end{aligned}$$

Случай в) $\alpha \geq 3, \beta \geq 1$:

$$\begin{aligned}
1) \quad N_1 &\geq -c_1^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \quad \text{при } \alpha = 3, \beta \geq 1; \alpha \geq 3, \beta = 1, \\
N_1 &\geq -c_1^2 y^{\alpha-3} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \text{ или } N_1 \geq -c_1^2 y^{\beta-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \\
&\quad \text{при } \alpha > 3, \beta > 1; \\
2) \quad N_2 &\leq c_2^2 y |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \quad \text{при } \alpha \geq 3, \beta = 1; \alpha = 3, \beta \geq 1, \\
N_2 &\leq c_2^2 y^{\alpha-2} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \text{ или } N_2 \leq c_2^2 y^{\beta} (\ln |\ln y|)^{-\varepsilon_1} \\
&\quad \text{при } \alpha > 3, \beta > 1;
\end{aligned}$$

3) либо (3), (4) и (5) при $\alpha \geq 3, \beta \geq 1$, либо (6) при $\alpha \geq 3$, где ε_1 — любое положительное число, c со значками — некоторые константы, $\gamma = \max(\alpha, \beta)$.

Перечисленные только что условия мы будем называть «условия S».

При выполнении условий S первая краевая задача с однородными граничными условиями состоит в нахождении обобщенного решения уравнения (1): в случае б) обращающегося в нуль на Γ , первые производные которого обращаются в нуль на Γ_1 ; на Γ_0 условий на первые производные искомого решения не задается; в случае в) обращающегося в нуль на Γ_1 вместе со своими первыми производными; на Γ_0 никаких граничных условий не задается.

Заметим, что требуемым граничным условиям удовлетворяют на основании теорем вложения, доказанных в заметке (3), функции из $\tilde{\Omega}$. Обращение функций и производных на границе в нуль понимается в среднем.

При сформулированных выше условиях под обобщенным решением первой краевой задачи для уравнения (1) в случаях а), б) и в) понимается такая функция $u \in \tilde{\Omega}$, что для любой функции $v \in \tilde{\Omega}$ и обращающейся в нуль в некоторой окрестности Γ_0 выполнено следующее интегральное соотношение:

$$\begin{aligned}
[h, v] &= -\{Gu, Gv\} + \left[\frac{\partial u}{\partial x}, a_{111} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + a_{112} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \right] + \\
&+ \left[\frac{\partial u}{\partial x}, \left(2 \frac{\partial a_{111}}{\partial x} + \frac{\partial a_{112}}{\partial y} - \bar{a}_{11} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + \left(\frac{\partial a_{112}}{\partial x} - \bar{a}_{12} \right) \frac{\partial v}{\partial y} \right] + \\
&+ \left[\frac{\partial u}{\partial y}, \left(2 \frac{\partial a_{122}}{\partial y} + \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22} \right) \frac{\partial v}{\partial y} + \left(\frac{\partial a_{122}}{\partial y} - \bar{a}_{12} \right) \frac{\partial v}{\partial x} \right] + \\
&+ \left[\frac{\partial u}{\partial x}, \left(\frac{\partial^2 a_{111}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a_{112}}{\partial x \partial y} - \frac{\partial a_{11}}{\partial x} - \frac{\partial a_{12}}{\partial y} \right) v \right] + \left[\frac{\partial u}{\partial y}, a_{222} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + a_{122} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \right] + \\
&+ \left[\frac{\partial u}{\partial y}, \left(\frac{\partial^2 a_{222}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 a_{122}}{\partial x \partial y} - \frac{\partial a_{22}}{\partial y} - \frac{\partial a_{12}}{\partial x} \right) v \right] + \\
&+ \left[u, \left(a_0 - \frac{\partial a_1}{\partial x} - \frac{\partial a_2}{\partial y} \right) v \right] - \left[u, a_1 \frac{\partial v}{\partial x} + a_2 \frac{\partial v}{\partial y} \right]. \quad (7)
\end{aligned}$$

Теорема 2. Пусть в случаях б) и в) выполнены условия S. Предположим также, что в случае а) в некоторой окрестности Γ_0 имеют место неравенства:

$$N_1 \geq c_1^2 y^{\alpha-3}; \quad N_2 \leq c_2^2 y^{\alpha-2};$$

то (5) и

$$|a_{222}| \leq c^2 y^{\alpha-1},$$

$$|a_{122}| \leq c_3^2 y^{\gamma-1} (\ln |\ln y|)^{-\epsilon_1} \quad \text{при } 0 \leq \beta < 1,$$

$$|a_{122}| \leq c_3^2 y^{\beta-1} (\ln |\ln y|)^{-\epsilon_1} \quad \text{при } \beta > 1,$$

$$|a_{122}| \leq c_3^2 |\ln y|^{-1} (\ln |\ln y|)^{-\epsilon_1} \quad \text{при } \beta = 1;$$

то $-\tilde{c}^2 y^{\alpha-1} \leq a_{222} \leq 0$, $a_{112} \leq 0$, $a_{122}^2 - 3a_{112}a_{222} \leq 0$, где $\gamma = \max(\alpha, \beta)$, $\gamma > 0$ и любое. Если, кроме перечисленных выше условий, в каждом случае, для любой точки из области D будет выполнено

$$\begin{aligned} a_0 - \frac{1}{2} \frac{\partial a_1}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial a_2}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 a_{11}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a_{12}}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 a_{22}}{\partial y^2} - \\ - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{111}}{\partial x^3} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{112}}{\partial x^2 \partial y} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{122}}{\partial x \partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{222}}{\partial y^3} \leq 0; \\ \frac{3}{2} \frac{\partial a_{111}}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{112}}{\partial y} - \bar{a}_{11} \leq 0, \quad \frac{3}{2} \frac{\partial a_{222}}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22} \leq 0, \\ \left(\frac{3}{2} \frac{\partial a_{111}}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{112}}{\partial y} - \bar{a}_{11} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{\partial a_{222}}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22} \right) - \\ - \left(\frac{1}{2} \frac{\partial a_{112}}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{122}}{\partial y} - \bar{a}_{12} \right)^2 \geq 0, \end{aligned}$$

первая краевая задача в указанной выше постановке имеет единственное решение для любой правой части $h \in \mathcal{L}_D^2(\sigma_0^{-1})$, где σ_0 — весовая функция, определенная в теоремах вложения (3).

Доказательство проводится функциональным методом, таким же как в работе М. И. Вишика (2). Члены низшего порядка уравнения (1) реагируются в виде оператора, действующего в \dot{R} . Доказывается, что оператор, соответствующий оператору L , имеет всюду плотную область определения и ограниченный обратный оператор.

В заключение пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность д. С. Л. Соболеву, под руководством которого была выполнена настоящая работа.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
13 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. 2 М. И. Вишик, Матем. сборн., 35 (77), 513 (1954). К. Захаров, ДАН, 114, № 3 (1957).

В. А. ИЛЬИН

О РАВНОМЕРНОЙ СХОДИМОСТИ РАЗЛОЖЕНИЙ ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ ПРИ СУММИРОВАНИИ В ПОРЯДКЕ ВОЗРАСТАНИЯ СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 XII 1956)

В этой работе изучается вопрос о равномерной сходимости разложений по собственным функциям уравнения $\Delta u + \lambda u = 0$ в произвольной области g любого четного числа N измерений с однородным краевым условием любого из трех родов при условии, что суммирование ведется в естественном порядке возрастания собственных чисел.

Обычные условия разложимости функции f , обеспечивающие абсолютную и равномерную сходимость ряда Фурье этой функции, заключаются в следующих двух требованиях:

1) Функция f и ее производные до порядка* $[N/2]$ непрерывны в замкнутой области g , а производные порядка $[N/2] + 1$ имеют в области g интегрируемый квадрат;

2) сама функция f , ее лапласиан Δf и ее повторные лапласианы до порядка $[N/4]$ для случая первой краевой задачи и до порядка $[(N - 2)/4]$ для случая второй или третьей краевой задачи удовлетворяют соответствующему однородному краевому условию.

З а м е ч а н и е 1. Требования 1) и 2) могут быть обобщены следующим образом: 1') вместо требования 1) достаточно подчинить функцию f условию $f \in W_2^{[N/2+1]}(g)$; 2') при этом достаточно, чтобы функция f и ее повторные лапласианы, указанные в требовании 2), удовлетворяли соответствующему краевому условию в обобщенном смысле (т. е. «в среднем»).

Естественно ожидать, что указанные условия разложимости могут быть ослаблены, если отказаться от требования абсолютной сходимости и заняться изучением равномерной сходимости рядов Фурье при суммировании в порядке возрастания собственных чисел. Это ожидание оправдывается.

Для частного случая, когда область g представляет собой N -мерный прямоугольный параллелепипед, т. е. для кратного тригонометрического ряда Фурье, а также для интеграла Фурье Б. М. Левитану ⁽¹⁾ удалось ослабить указанные выше обычные условия разложимости на одну производную.

В настоящей работе нам удалось не только получить соответствующий результат для произвольной области любого четного числа измерений, но и доказать более сильное утверждение, которое мы приводим ниже.

Основная теорема. Пусть g — произвольная область любого четного числа N измерений, допускающая применение формул Грина к собственным функциям, а f — произвольная функция, заданная в этой области и удовлетворяющая следующим двум требованиям: 1) $f \in W_p^{(N/2)}(g)$ ($p > 2$); 2) сама функция f , ее лапласиан Δf и ее повторные лапласианы до порядка $[(N - 2)/4]$ для случая 1-й краевой задачи и до порядка $[(N - 4)/4]$

* Квадратные скобки здесь и в дальнейшем обозначают, что берется целая часть заключенного в них числа.

для случая 2-й или 3-й краевой задачи удовлетворяют «в среднем» соответствующему однородному краевому условию.

Тогда при суммировании в порядке возрастания собственных чисел можно утверждать равномерную в любой строго внутренней подобласти g' сходимости не только ряда Фурье функции f , но и ряда более общего вида:

$$\sum_{i=1}^{\infty} f_i u_i(P) \lambda_i^{\alpha}, \quad (1)$$

где α — любое число, удовлетворяющее требованию $\alpha < N \frac{p-2}{4p}$ для p , заключенного в пределах $2 < p < \frac{2N}{N-1}$, $\alpha < \frac{1}{4}$ для $p \geq \frac{2N}{N-1}$.

Подчеркнем, что для равномерной сходимости самого ряда Фурье достаточно, чтобы число p в требовании 1) было больше 2.

Из основной теоремы вытекает следующая оценка для k -го остатка ряда Фурье функции f , справедливая в любой строго внутренней под-области g' :

$$r_k(P) = \sum_{i=k}^{\infty} f_i u_i(P) = O\left(\frac{1}{\lambda_k^{\alpha}}\right) \quad (2)$$

(здесь α — любое фиксированное число, удовлетворяющее требованию, указанному в формулировке основной теоремы).

З а м е ч а н и е 2. Если $f \in W_p^{(N/2)}$ ($p > 2$), то из известных теорем вложения ⁽²⁾ вытекает, что f непрерывна в замкнутой области g ; f и ее повторные лапласианы до порядка, указанного в требовании 2) (а в случае 2-й или 3-й краевой задачи и нормальные производные от этих лапласианов) суммируемы с квадратом по любому $(N-1)$ -мерному кусочно-гладкому многообразию.

Таким образом, удовлетворение краевым условиям не требует, чтобы функция f удовлетворяла дополнительным условиям гладкости.

З а м е ч а н и е 3. Подчеркнем, что установленное в основной теореме требование гладкости ослаблено быть не может: в требовании $f \in W_p^{(N/2)}$, где $p \rightarrow 2$, нельзя уменьшить ни один из показателей (ни p , ни $(N/2)$), ибо при этом функция f уже не является, вообще говоря, непрерывной.

Для произвольной двумерной области из основной теоремы вытекает разложимость функции без предположения о существовании ее вторых производных. Достаточно потребовать, чтобы функция f была суммируема, обладала обобщенными первыми производными, суммируемыми со степенью, большей 2, и для случая 1-й краевой задачи удовлетворяла в среднем однородному краевому условию 1-го рода (для случая 2-й и 3-й краевых задач удовлетворение краевому условию не требуется). Если же обобщенные первые производные суммируемы со степенью, большей 4, то для произвольной двумерной области можно утверждать равномерную сходимость не только ряда Фурье, но и ряда более общего вида (1), где $\alpha < 1/4$, причем для k -го остатка ряда Фурье справедлива оценка (2), где также $\alpha < 1/4$.

З а м е ч а н и е 4. В соответствии с замечанием 2 требования, наложенные на функцию f , обеспечивают непрерывность этой функции. Однако в случае произвольной двумерной области, привлекая основной результат работы ⁽³⁾, мы можем отказаться и от требования строгой непрерывности самой функции f , заменив его кусочной непрерывностью в смысле, указанном в работе ⁽³⁾. При этом ряд Фурье для функции f будет сходиться равномерно в любой строго внутренней подобласти g' , из которой удалены сколь угодно малые окрестности тех контуров, на которых сама функция f имеет разрывы непрерывности.

Наметим схему доказательства основной теоремы.

1. Основным инструментом при доказательстве является следующая асимптотическая формула:

$$\sum_{\sqrt{\lambda_i} \leq \mu} u_i(P) f_i \lambda_i^{[(N+2)/4]} = O(\mu^{2[(N+2)/4] - N(p-2)/2p}) \quad \left(2 < p \leq \frac{2N}{N-1}\right) \quad (3)$$

(Оценка O -членов равномерна относительно P при условии, что P принадлежит произвольной строго внутренней подобласти g' .)

В отличие от обычных асимптотических формул, установленных различными методами В. А. Ильным⁽³⁾, Б. М. Левитаном⁽⁴⁾ и К. И. Бабенко*, формула (3) оценивает лапласиан порядка $[(N+2)/4]$ от конечной суммы ряда Фурье произвольной функции f , удовлетворяющей определенным условиям гладкости. Для вывода основной асимптотической формулы (3) используются предварительная асимптотическая формула вида

$$\sum_{|\sqrt{\lambda_i} - \mu| \leq \rho} |u_i(P) f_i| \lambda_i^{[(N+2)/4]} = \sqrt{\rho} O(\mu^{2[(N+2)/4 - 1/4]}) \quad (1 \leq \rho \leq \mu) \quad (4)$$

и абсолютная и равномерная сходимость в любой строго внутренней подобласти g' ряда

$$\sum_{i=1}^{\infty} u_i(P) f_i \lambda_i^{-\delta/2} \quad (\delta > 0). \quad (5)$$

Оба последние результата почти непосредственно вытекают из сходимости числового ряда $\sum_{i=1}^{\infty} f_i^2 \lambda_i^{N/2}$ и из предварительной асимптотической формулы

$$\sum_{|\sqrt{\lambda_i} - \mu| \leq \rho} u_i^2(P) = \rho O(\mu^{N-1}) \quad (1 \leq \rho \leq \mu), \quad (6)$$

устанавливаемой методом, указанным в⁽³⁾.

Пусть для определенности число $N/2$ четно, т. е. $[(N+2)/4] = N/4$. Рассмотрим следующую конкретную функцию, представляющую собой несколько сглаженный главный член обычной асимптотической формулы:

$$v(r_{PQ}) = \begin{cases} \left(\frac{\mu}{2\pi}\right)^{N/2} \left[\frac{J_{N/2}(\mu r)}{r^{N/2}} - \frac{J_{N/2}(\mu R)}{R^{N/2}} \right] & \text{при } r \leq R, \\ 0 & \text{при } r \geq R \end{cases} \quad (7)$$

(предполагается, что минимум расстояния точки P от границы области превосходит R). Вычисляя коэффициент Фурье функции (7) точно так же, как это делается в работе⁽³⁾, будем иметь:

$$v_i = \delta_i u_i(P) - u_i(P) (\mu / \sqrt{\lambda_i})^{N/2} J_{N/2}(\mu R) J_{N/2}(R \sqrt{\lambda_i}) - \\ - u_i(P) \frac{\mu^{N/2}}{\lambda_i^{(N-2)/4}} \int_R^{\infty} J_{N/2}(\mu r) J_{N/2-1}(r \sqrt{\lambda_i}) dr, \quad (8)$$

где $\delta_i = 1$ при $\sqrt{\lambda_i} < \mu$; $\delta_i = 0$ при $\sqrt{\lambda_i} > \mu$.

Умножая обе части (8) на $f_i \lambda_i^{N/4}$, получим формулу:

$$v_i f_i \lambda_i^{N/4} = \delta_i u_i(P) f_i \lambda_i^{N/4} - u_i(P) f_i \mu^{N/2} J_{N/2}(\mu R) J_{N/2}(R \sqrt{\lambda_i}) - \\ - u_i(P) f_i \mu^{N/2} \sqrt{\lambda_i} \int_R^{\infty} J_{N/2}(\mu r) J_{N/2-1}(r \sqrt{\lambda_i}) dr, \quad (9)$$

* Доклад на III Всесоюзном математическом съезде.

помощью которой оцениваются коэффициенты с номерами, удовлетворяющими требованию $\sqrt{\lambda_i} < \mu/2$. Вычисляя интеграл, стоящий в правой части (9), один раз по частям, получим другую формулу:

$$v_i f_i \lambda_i^{N/4} = \delta_i u_i(P) f_i \lambda_i^{N/4} - u_i(P) f_i \mu^{N/2+1} \int_R^\infty J_{N/2+1}(\mu r) J_{N/2}(r \sqrt{\lambda_i}) dr, \quad (10)$$

которой можно пользоваться для оценки коэффициентов при $\sqrt{\lambda_i} \geq \mu/2$. Правые части формул (9) и (10) оцениваются точно так же, как в работе (3). Для оценки используется асимптотика бесселевых функций, сходимость ряда (5) и предварительная формула (4). Суммируя левые и правые части формул (9) и (10) по всем номерам и учитывая, что в левой части при этом будет стоять величина

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} v_i f_i \lambda_i^{N/4} &= (-1)^{N/4} \sum_{i=1}^{\infty} v_i (\Delta^{N/4} f)_i = \\ &= (-1)^{N/4} \int_g v(P, Q) \Delta^{N/4} f(Q) dQ = O(\mu^{N/2-N(p-2)/2p}), \end{aligned}$$

мы получим искомую асимптотическую формулу (3).

2. Опираясь на асимптотическую формулу (3), можно доказать сходимость ряда (1) методом, указанным в работе (5). Этот метод опирается на асимптотическую формулу Куранта для собственных значений и поэтому предполагает, что граница области удовлетворяет некоторым (хотя и не очень высоким) требованиям гладкости. Здесь мы укажем другой метод установления сходимости при помощи асимптотической формулы, свободной от каких-либо предположений относительно границы области.

Будем исходить из следующего тождества, полученного с помощью теоремы о среднем:

$$(2\pi)^{N/2} J_{N/2}(1) \sum_{i=1}^n \frac{u_i(P) f_i}{\lambda_i^{N/2-s}} = \sum_{k=1}^{n-1} \int_{C_k} \left(\sum_{i=1}^k u_i(Q) f_i \lambda_i^s \right) dQ + \int_{K_n} \left(\sum_{i=1}^n u_i(Q) f_i \lambda_i^s \right) dQ. \quad (11)$$

Здесь K_i — N -мерный шар радиуса $1/\sqrt{\lambda_i}$ с центром в точке P ; $C_i = K_i - K_{i+1}$; n — любой номер; s — любое действительное число. Если P принадлежит произвольной внутренней подобласти g' , то для справедливости тождества (11) придется, быть может, отбросить конечное число самых маленьких собственных чисел (не влияющее на сходимость). При этом мы для простоты сохраняем нумерацию от $i=1$. Полагая в (11) $s = \frac{N}{2} + \alpha = \frac{N}{2} + N \frac{p-2}{4p} - \delta$ ($\delta > 0$) и используя оценку (3) и преобразование Абеля, мы без труда докажем ограниченность частных сумм ряда $\sum_{i=1}^{\infty} f_i u_i(P) \lambda_i^{\alpha+\delta/2}$, из которой в силу признака Абеля вытекает равномерная сходимость ряда (1).

Автор благодарит А. Н. Тихонову и Б. М. Будака за внимание к этой работе и С. Л. Соболева за ряд ценных замечаний.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Левитан, ДАН, 102, № 6 (1955). ² С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950, стр. 78. ³ В. А. Ильин, ДАН, 109, № 3 (1956). ⁴ Б. М. Левитан, Матем. сборн., 35 (77), № 2 (1954). ⁵ В. А. Ильин, ДАН, 109, № 1 (1956).

Ю. Г. ЛУМИСТЕ

**О ПОВЕРХНОСТЯХ V_n С МНОГОМЕРНЫМИ ИЗОТРОПНЫМИ
СОПРЯЖЕННЫМИ НАПРАВЛЕНИЯМИ В ПРОСТРАНСТВАХ
 R_N ИЛИ S_N**

(Представлено академиком П. С. Александровым 22 XII 1956)

1. Поверхность V_n в евклидовом пространстве R_N или в неевклидовом пространстве S_N называется поверхностью с полной касательной системой изотропных сопряженных направлений (поверхностью с п. к. с. и. с. н.), если ее касательная плоскость в любой точке M содержит вполне изотропные направления I^* размерности $p_x (x = 1, \dots, k)$, $\sum_{x=1}^k p_x = n$, в совокупности не лежащие в плоскости размерности $m < n$ и являющиеся попарно слабо сопряженными (о понятии слабой сопряженности см. (1)).

В случае $n = 2$, как известно, класс таких поверхностей совпадает с классом минимальных V_2 , и любая его поверхность является поверхностью переноса (в неевклидовых пространствах в смысле параллельного перенесения) своих изотропных кривых.

В настоящей статье получены некоторые результаты в общем случае.

2. Подвижной репер к поверхности V_n с п. к. с. и. с. н. в точке M присоединяется так, чтобы векторы $*e_{i_x}$ лежали в направлениях I^* , а векторы e_a — в плоскости, нормальной к V_n . Тогда $dM = \omega^a e_a$ ($a, b, \dots = 1, \dots, n$), т. е.

$$\omega^a = 0. \quad (1)$$

При продолжении системы (1) получаются уравнения

$$\omega_a^\alpha = \Lambda_{ab}^\alpha \omega^b, \quad \Lambda_{ab}^\alpha = \Lambda_{ba}^\alpha. \quad (2)$$

В силу того, что I^* попарно сопряжены:

$$\Lambda_{i_x i_\lambda}^\alpha = 0 \quad (\lambda \neq x). \quad (3)$$

Из векторов $e_{ab} = \Lambda_{ab}^\alpha e_\alpha$, $e_{ab} = e_{ba}$, определяющих n_1 -мерную первую нормальную плоскость, отличны от нуля только векторы $e_{i_x i_\lambda}$, и

$$n_1 \leq \sum_{x=1}^k \frac{p_x(p_x + 1)}{2}.$$

3. Пусть направления I^* разбиты на наибольшие группы так, что направления одной группы лежат в наименьшей общей плоской образующей J^p ($p = 1, \dots, r$) изотропного конуса.

Теорема. *Неизотропная поверхность V_n с п. к. с. и. с. н. и с максимальным n_1 в неевклидовом пространстве существует только при $n = 2$.*

* В неевклидовом случае «вектором» называется любая аналитическая точка, лежащая на поляре точки M по отношению к абсолютному пространству.

евклидовом пространстве она существует также при $n > 2$ и является поверхностью переноса своих вполне изотропных подповерхностей, огибаемых направлениями J^p , которые, в свою очередь, расслаиваются на семейства подповерхностей, огибаемых направлениями I^x .

Доказательство. В случае максимального n_1 векторы $e_{i_x j_x}$ можно считать за векторы репера. Если при этом индекс, пробегающий значения в первой нормальной плоскости, заменить неупорядоченной парой индексов $i_x j_x$, то уравнения (2) пишутся в виде

$$\omega_{i_x}^{j_x i_x} = \omega^{j_x}, \quad (4^1)$$

$$\omega_{i_x}^{j_x k_x} = 0 \quad (j_x, k_x \neq i_x), \quad (4^2)$$

$$\omega_{i_\lambda}^{j_x k_x} = 0 \quad (\lambda \neq x). \quad (4^3)$$

Если продифференцировать внешним образом уравнения (4¹) при i_x и (4³) или $k_x = j_x$ и применить лемму Картана (2), получается, в частности,

$$\omega_{j_\lambda}^{i_x} = \Gamma_{j_\lambda i_x}^{i_x} \omega^{i_x} + \Gamma_{j_\lambda k_\lambda}^{i_x} \omega^{k_\lambda}, \quad \Gamma_{j_\lambda k_\lambda}^{i_x} = \Gamma_{k_\lambda j_\lambda}^{i_x} \quad (\lambda \neq x). \quad (5)$$

Система $\omega^{i_x} = 0$ (x фиксировано) является теперь вполне интегрируемой, левые части можно представить в виде

$$\omega^{i_x} = a_{j_x}^{i_x} du^{j_x}, \quad (6)$$

поверхность V_n , следовательно, полностью расслаивается по направлениям I^x .

В силу полной изотропности направлений J^p $g_{i_{x\rho} j_{\lambda\rho}} = 0$. Дифференциальным следствием отсюда является

$$\sum_{\sigma \neq \rho} (g_{k_{\mu\sigma} j_{\lambda\rho}} \omega_{i_{x\rho}}^{k_{\mu\sigma}} + g_{i_{x\rho} k_{\mu\sigma}} \omega_{j_{\lambda\rho}}^{k_{\mu\sigma}}) = 0.$$

Если взять здесь $j_{\lambda\rho} = i_{x\rho}$ и подставить выражение (5), то получается, в частности, в силу $g_{k_{\mu\sigma} i_{x\rho}} \neq 0$, что $\Gamma_{i_{x\rho} k_{\mu\sigma}}^{k_{\mu\sigma}} = 0$, и

$$\omega_{i_{x\rho}}^{j_{\lambda\sigma}} = \Gamma_{i_{x\rho} k_{\mu\rho}}^{j_{\lambda\sigma}} \omega^{k_{\mu\rho}}, \quad \Gamma_{i_{x\rho} k_{\mu\rho}}^{j_{\lambda\sigma}} = \Gamma_{k_{\mu\rho} i_{x\rho}}^{j_{\lambda\sigma}} \quad (\sigma \neq \rho). \quad (7)$$

Внешним дифференцированием уравнений (7) получаются квадратичные уравнения вида

$$K \sum_{\tau \neq \rho} g_{i_{x\rho} i_{\mu\tau}} [\omega^{i_{\mu\tau}} \omega^{j_{\lambda\sigma}}] + [\omega^{k_{\mu\rho}} \Omega_{k_{\mu\rho}}^{j_{\lambda\sigma}}] = 0 \quad (\sigma \neq \rho),$$

где K — кривизна пространства. Для непротиворечивости этих уравнений необходимо, чтобы или $K = 0$ (т. е. пространство является евклидовым), или $n = 2$ (т. е. поверхность является минимальной V_2).

В силу (6) $dM = M_{j_x} du^{j_x}$, $M_{j_x} = a_{j_x}^{i_x} e_{i_x}$. Если взять M_{j_x} за векторы репера, то $dM_{i_{x\rho}}$ выражается в случае евклидова пространства только без дифференциалы $du^{k_{\lambda\rho}}$ (ρ фиксировано), следовательно,

$$\frac{\partial^2 M}{\partial u^{i_{x\rho}} \partial u^{k_{\mu\sigma}}} = 0 \quad (\sigma \neq \rho), \quad M = \sum_{\rho} X^p(u^{i_{x\rho}}).$$

Можно указать примеры, доказывающие существование поверхностей рассматриваемых в теореме, в евклидовом пространстве R_N . Пусть в R_N поверхности вполне изотропные плоскости I_{m_p} , в совокупности лежащие в плоскости R_m , $m = \sum_p m_p < N$. Каждую I_{m_p} можно рассматривать как погруженное аффинное пространство, причем любая поверхность в нем является вполне изотропной по отношению к R_N . Согласно результатам В. В. Рыжкова ⁽¹⁾, в каждой I_{m_p} существует поверхность X^p с п.к.с.и.с.н. и с максимальной допускаемой размерностью первой соприкасающейся плоскости. Поверхность переноса V_n поверхностей X^p является желаемым примером.

Знание произвола переносимых вполне изотропных поверхностей X позволяет определить и произвол поверхности V_n . Известно ⁽³⁾, что общающаяся вполне изотропная поверхность X_n в R_N существует при $N \geq \frac{n(n+3)}{2}$ произволом $N - \frac{n(n+3)}{3}$ функций от n аргументов. Нами установлено, что вполне изотропная X_n с п.к.с.и.с.н. при $p_1 = \dots = p_k = 1$ и максимальном n_1 (так называемая n -сопряженная система) существует в R_N только в случае $N \geq 3n$. При $N = 3n$ она определяется с произволом $\frac{n(n-1)}{2}$ функций от 2 аргументов; при возрастании N произвол увеличивается, достигая при $N = 4n$ максимального произвола $n(n-1)$ функций от 2 аргументов.

4. Минимальные неизотропные поверхности V_n в R_N или S_N характеризуются, как известно ⁽⁴⁾, равенством нулю так называемого вектора средней кривизны $g^{ab} \Lambda_{ab}^\alpha = 0$.

Оказывается, что поверхность V_n с п.к.с.и.с.н. обязана быть минимальной только в том случае, когда имеется только два направления J^1, J^2 равной размерности. В этом случае поверхность обладает некоторыми свойствами, обобщающими свойства минимальных V_2 в R_3 .

1°. Главные кривизны по отношению к любому нормальному направлению попарно отличаются только знаком.

Действительно, главные кривизны являются решениями уравнения $\text{Det} |\sigma_\alpha \Lambda_{ab}^\alpha - \lambda g_{ab}| = 0$, в котором, в силу $g_{i_1 j_1} = g_{i_2 j_2} = \Lambda_{i_1 j_2}^\alpha = 0$, коэффициенты при всех нечетных степенях неизвестного λ обратятся в нуль.

2°. При смещении точки M в любом направлении из J^1 любое нормальное направление отклоняется в направлении, принадлежащем J^2 . Обратно, если некоторая неизотропная поверхность полного ранга ⁽⁵⁾ обладает этим свойством взаимно для J^1, J^2 , то требования: а) J^1, J^2 изотропны, б) J^1, J^2 слабо сопряжены, являются равносильными.

Действительно, нужно рассматривать формулу

$$de_\alpha = \omega_\alpha^i e_{i_1} + \omega_\alpha^i e_{i_2} + \omega_\alpha^\beta e_\beta,$$

где

$$\omega_\alpha^{i_1} = -g_{\alpha\beta} \{g^{i_1 j_1} (\Lambda_{j_1 k_1}^\beta \omega^{k_1} + \Lambda_{j_1 k_2}^\beta \omega^{k_2}) + g^{i_1 j_2} (\Lambda_{j_2 k_1}^\beta \omega^{k_1} + \Lambda_{j_2 k_2}^\beta \omega^{k_2})\}.$$

Любые два из условий $\Lambda_{j_1 k_2}^\beta = 0$, $g^{i_1 j_1} = 0$, $\omega_\alpha^{i_1} \equiv 0 \pmod{\omega^{k_2}}$ влекут за собой третье.

Последнее свойство обобщает известное свойство конформности сферического изображения минимальной V_2 в R_3 , которое непосредственно на случай гиперповерхности не переносится ⁽⁶⁾.

При максимальном n_1 существование и строение поверхности с п.к.с.и.с.н. в случае двух направлений J^1, J^2 равной размерности определяется доказанной теоремой. В другом наиболее простом случае, когда

$= 11$, такие поверхности, в силу теоремы Сегре⁽⁴⁾ и несуществования минимальной поверхности ранга 1, являются гиперповерхностями. Гиперповерхности V_{2p} с п. к. с. и. с. н. при $k = 2$, $p_1 = p_2 = p$ существуют как в R_{2p+1} , так и в S_{2p+1} с произволом $2p$ функций от p аргументов, и поверхностями переноса в общем случае не являются.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность своему руководителю А. М. Васильеву, которому он обязан постановкой проблемы и ценными указаниями.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Рыжков, Усп. матем. наук, **11**, 4, 180 (1956). ² С. П. Фиников, Методы внешних форм Картана, 1948. ³ J. L e p s e, Math. Ann., **116**, 3, 297 (1939). ⁴ И. А. Коутен, Д. Дж. Стройк, Введение в новые методы дифференциальной геометрии, 1948. ⁵ Н. Н. Яненко, Усп. матем. наук, **8**, 1, 21 (1953). ⁶ R. F r u c h t, Moscow. Math. Phys., **41**, 27 (1934).

И. М. СОБОЛЬ

МНОГОМЕРНЫЕ ИНТЕГРАЛЫ И МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

(Представлено академиком М. В. Келдышем 25 XII 1956)

В работе исследуется погрешность простейшей многомерной формулы интегрирования (1). Вычисление интегралов методом Монте-Карло может быть сведено к этой же формуле со случайными узлами интегрирования (1, 3).

В § 4 получена оценка погрешности при произвольных узлах интегрирования (формула (8)). Эта формула позволяет объяснить, почему равномерные сетки в многомерных пространствах дают низкую точность — ниже, чем точность метода Монте-Карло.

§ 1. Формула интегрирования.

1.1 Предположим, что функция $f(P)$, где $P = (x_1, \dots, x_d)$, голоморфна в шаре, содержащем единичный куб K d -мерного действительного пространства: $0 < x_s \leq 1$ ($s = 1, 2, \dots, d$). Интеграл $I = \int_K f(P) dV$ будем вычислять по простейшей формуле средних арифметических:

$$I = \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^N f(P_\mu) + \Delta_N, \quad (1)$$

где P_1, P_2, \dots, P_N — узлы интегрирования; Δ_N — погрешность*.

1.2. Пусть $\{P_\mu\}$ — произвольная последовательность точек в K . Обозначим через $S_N(\Pi)$ число точек последовательности с номерами $1 \leq \mu \leq N$, которые лежат в параллелепипеде Π .

Определение. Последовательность $\{P_\mu\}$ называется равномерно распределенной в K , если для любого $\Pi \subseteq K$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S_N(\Pi)}{N} = |\Pi|$$

здесь $|\Pi|$ — объем Π .

Теорема (1). Для всех интегрируемых по Риману функций

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta_N = 0 \quad (2)$$

в том и только в том случае, когда $\{P_\mu\}$ равномерно распределена в K .

Этой теоремой решается вопрос о сходимости формулы (1).

1.3. Предположим, что Z — случайная точка, равномерно распределенная в K (т. е. плотность распределения $p(Z) = 1$, если $Z \in K$, и $p(Z) = 0$, если $Z \notin K$). Математическое ожидание

$$E\{f(Z)\} = \int_K f(P) p(P) dV = \int_K f(P) dV = I. \quad (3)$$

* Формула (1), несмотря на свою грубость, имеет ряд достоинств с точки зрения счета на быстродействующих вычислительных машинах: все точки считаются одинаково; отсутствуют «веса», загружающие внутренний накопитель; сходимость гарантирована для очень широкого класса функций (см. 1, 2).

этому для вычисления I можем применить метод Монте-Карло: если P_2, \dots — значения Z , то при больших N среднее арифметическое

$$\frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^N f(P_\mu) \approx I.$$

Значит, метод Монте-Карло приводит также к формуле (1), но со случайными узлами*.

§ 2. Равномерные сетки и метод Монте-Карло.

2.1. Возьмем равномерную сетку из $N = n^d$ точек P_μ с координатами

$$x_{\mu s} = \frac{m_{\mu s} + l_s}{n} \quad (s = 1, 2, \dots, d).$$

Здесь $m_{\mu s}$ — натуральные числа $0, 1, 2, \dots, n-1$; $0 < l_s \leq 1$.

Теорема. Если $l_s \neq 1/2$, то

$$\Delta_N = A_1 N^{-1/d} + O(N^{-2/d}); \quad (4)$$

и же $l_1 = l_2 = \dots = l_d = 1/2$, то

$$\Delta_N = A_2 N^{-2/d} + O(N^{-4/d}). \quad (5)$$

Константы A_1 и A_2 зависят от $f(x_1, \dots, x_d)$ и от l_s .

Легко проверить, что при $f = x_s$ в формуле (4) $\Delta_N = (1/2 - l_s) N^{-1/d}$, при $f = x_s^2$ в формуле (5) $\Delta_N = 1/12 N^{-2/d}$. Значит, оценки (4) и (5) точные.

2.2. Для метода Монте-Карло 1,3 можно получить вероятностную оценку погрешности из классической предельной теоремы⁽²⁾: с вероятностью α большей, чем 0,99,

$$|\Delta_N| \leq 3 \sqrt{DN^{-1/d}} \quad (6)$$

Здесь $D = D\{f(Z)\}$ — дисперсия. Увеличив константу в (6), можно увеличить вероятность оценки.

2.3. Сравнивая (6) с (4) или (5), приходим к известному парадоксальному выводу: при $d \gg 1$ N случайных узлов интегрирования с равномерными законами распределения дают лучший результат, чем равномерная сетка с тем же числом узлов.

Попытки объяснить этот парадокс можно найти в обзоре⁽³⁾. Новое объяснение будет дано в 6.1.

§ 3. Определение функции $\varphi_q(N)$.

Для простоты в этом параграфе полагаем $d = 3$.

3.1. Построим последовательность двоично-рациональных интервалов Δ_m . Они определяются группами. Нулевая группа ($m = 0$) состоит из нулевого интервала $\Delta_1 = (0, 1]$. В группе номер m ($m = 1, 2, \dots$) всего 2^{m-1} интервалов Δ_{mj} ($j = 1, 2, \dots, 2^{m-1}$), которые получаются делением Δ_1 на 2^{m-1} равных частей. Таким образом, $\Delta_{mj} = \left(\frac{j-1}{2^{m-1}}, \frac{j}{2^{m-1}} \right]$;

$|\Delta_{mj}| = \frac{1}{2^{m-1}}$. Интервалы нумеруются так, что при $m > 0$ $k = 2^{m-1} + j$.

3.2. Рассмотрим параллелепипед $\Pi_{k_1 k_2 k_3} = \Delta_{k_1} \times \Delta_{k_2} \times \Delta_{k_3}$. Перенесем

* Из теоремы 1,2 следует, что при вычислении интегралов методом Монте-Карло можно вместо случайных точек P_μ брать любую неслучайную равномерно распределенную последовательность.

Использование «настоящих» случайных чисел в быстродействующих вычислительных машинах вызывает большие технические трудности. На практике всегда используют «псевдослучайные» числа (см., например, (3)).

начало координат в центр C параллелепипеда: $\xi_s = x_s - x_{Cs}$. Новые координатные плоскости $\xi_s = 0$ разбивают $\Pi_{k_1 k_2 k_3}$ на $2^3 = 8$ равных параллелепипедов. \

Если все $k_s > 1$, то через $V_{k_1 k_2 k_3}^+$ обозначим сумму тех параллелепипедов разбиения, в которых $\xi_1 \xi_2 \xi_3 > 0$. Если одно из k_s , например $k_1 = 1$, то $V_{1 k_1 k_3}^+$ — сумма параллелепипедов, в которых $\xi_2 \xi_3 > 0$. Аналогично, $V_{k_1 1 k_3}^+$ — параллелепипед $\xi_1 > 0$.

Пусть $V_{k_1 k_2 k_3}^- = \Pi_{k_1 k_2 k_3} - V_{k_1 k_2 k_3}^+$. Очевидно, $|V^+| = |V^-|$.

3.3. Фиксируем произвольное натуральное число $q \geq 2$. Пусть $\varepsilon = 1/q$. Тройка чисел (m_1, m_2, m_3) определяет разбиение K на равные параллелепипеды $\Pi_{k_1 k_2 k_3}$ со всевозможными j_1, j_2, j_3 .

Определение.

$$\varphi_q(N) = \sup_{(m_1 m_2 m_3)} \left\{ \sum_{j_1, j_2, j_3} |S_N(V_{k_1 k_2 k_3}^+) - S_N(V_{k_1 k_2 k_3}^-)|^q \right\}^{1/q}. \quad (7)$$

(Сумма по всем параллелепипедам данного разбиения; верхняя грань по всем разбиениям. Случай $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ исключается. Определение $S_N(V)$ см. в 1,2.)

Очевидно, значение $\varphi_q(N)$ зависит от расположения точек P_1, P_2, \dots, P_N (см. также 4,2).

§ 4. Оценка Δ_N при произвольных узлах интегрирования.

4.1. При помощи разложения $f(x_1, \dots, x_d)$ в ряд по функциям Хаара ⁽⁴⁾ доказывается следующая теорема.

Теорема. Каковы бы ни были точки P_1, \dots, P_N , для погрешности формулы (1) справедлива оценка

$$|\Delta_N| \leq A_q \frac{\varphi_q(N)}{N}, \quad (8)$$

где постоянная A_q зависит только от $f(x_1, \dots, x_d)$.

4.2. Фактически верхняя грань в формуле (7) берется по конечному числу разбиений, так как при достаточно мелком разбиении в каждой ячейке окажется не более чем по одной точке; все более мелкие разбиения будут давать один и тот же результат: $\sum |S_N(V^+) - S_N(V^-)|^q = N$. Если $k_s = 1$, то разбиение продолжается до тех пор, пока не окажутся изолированными точки, лежащие в одной плоскости $x_s = \text{const}$.

Отсюда сразу следует устойчивость оценки (8): если узлы P_μ мало изменить (так, чтобы они не вышли из ячеек наименьшего существенного разбиения), то значение $\varphi_q(N)$ не изменится и оценка (8) сохранится.

4.3. Перейти в (8) к более простой функции $\varphi_\infty(N) = \lim_{q \rightarrow \infty} \varphi_q(N)$ не удалось: при $q = \infty$ ряд, мажорирующий A_q , стал расходящимся.

4.4. Требование голоморфности $f(x_1, \dots, x_d)$, наверно, слишком жесткое. В одномерном случае оценка (8) верна для всех непрерывных функций, удовлетворяющих условию Липшица. Для этого класса функций доказано ⁽⁵⁾, что наилучшая одномерная квадратурная формула дает погрешность $\Delta_N = O(N^{-1})$.

§ 5. Некоторые свойства $\varphi_q(N)$.

Эти свойства доказываются непосредственно из определения 3.3.

5.1. Теорема. При любых P_1, P_2, \dots, P_N

$$N^\varepsilon \leq \varphi_q(N) \leq N. \quad (9)$$

Верхняя граница (9) точная, нижняя достигается при $d = 1$ (см. 6,2)

можно ожидать, что если $d > 1$, то в точной нижней границе при N^ε должен стоять коэффициент $2^{(d-D)(1-\varepsilon)}$ (ср. 6,3).

5,2. Теорема. Если в плоскости $x_s = \text{const}$ лежат M узлов, то $N) \geq M$.

Например, для равномерной сетки (2,1) легко сосчитать

$$\varphi_q(N) = N^{1 - \frac{1-\varepsilon}{d}}. \quad (10)$$

Сравнение (10) с (9) показывает, что при $d \gg 1$ равномерные сетки — это плохие сетки.

5,3. Теорема. Бесконечная последовательность $\{P_\mu\}$ равномерно распределена в K (см. 1,2) тогда и только тогда, когда

$$\varphi_q(N) = o(N) \quad \text{при } N \rightarrow \infty.$$

Этот результат устанавливает связь между теоремами 1,2 и 4,1.

§ 6. Следствия и примеры.

6,1. С точки зрения изложенного легко понять парадокс 2,3: порядки оценок (4) и (5) низки потому, что равномерные сетки плохи. Если изменить узлы, то можно эти сетки улучшить, а случайные сетки всегда являются «сдвинутыми».

Порядок $N^{-1/2}$ оценки (6) не является наилучшим: он средний. Можно добиться большей точности, используя неслучайные и в то же время равномерные сетки.

6,2. Пример. $d = 1$; N произвольно. Последовательность $\{p_i\}$, для которой $\varphi_q(N) = N^\varepsilon$, можно построить из двоично-рациональных точек: $1/2, 1/4, 3/4, 1/8, 5/8, 3/8, 7/8, 1/16, 9/16, 5/16, 13/16, 3/16, 11/16, \dots$

6,3. Пример. $d = 2$; $N = n^2$, где $n = 2^n$. Пусть $\alpha_i = np_i$ (p_i из 6,2). Координаты узла P_{ij} на плоскости x, y определим по формулам

$$\begin{aligned} x_{ij} &= \frac{i-1}{n} + \frac{1}{n^2} \left[(i + \alpha_j) \bmod n + \frac{1}{2} \right], \\ y_{ij} &= \frac{j-1}{n} + \frac{1}{n^2} \left[(j + \alpha_i) \bmod n + \frac{1}{2} \right]. \end{aligned} \quad (i, j = 1, \dots, n)$$

Для этой системы точек $\varphi_q(N) = 2^{1-\varepsilon} N^\varepsilon$.

Отделение прикладной математики
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
18 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Weyl, Math. Ann., 77, 3, 313 (1916). ² J. H. Curtiss, J. Math. Phys., 4, 209 (1954). ³ K. D. Tocher, J. Roy. Stat. Soc., ser. B, 16, 1, 39 (1954).
Kaszmarsz, H. Steinhaus, Theorie der Orthogonalreihen, 1935, S. 120.
Х. Турецкий, Усп. матем. наук, 6, 5(45), 166 (1951).

Г. Ц. ТУМАРКИН

ОБ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ В СРЕДНЕМ
КОМПЛЕКСНОЗНАЧНЫХ ФУНКЦИЙ, ЗАДАННЫХ
НА НЕСКОЛЬКИХ КОНТУРАХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 11 XII 1955)

1. Пусть γ — замкнутая жорданова спрямляемая кривая. Обозначим через s длину дуги кривой γ , отсчитываемую от некоторой точки $\zeta_0 \in \gamma$; $0 \leq s \leq l$, где l — длина γ ; пусть $\sigma(s)$ — неубывающая функция ограниченной вариации при $0 \leq s \leq l^*$. Рассмотрим пространство $L^p(d\sigma, \gamma)$, $p > 0$, комплекснозначных функций $f(\zeta)$, определенных на γ , для которых $\int_{\gamma} |f(\zeta)|^p d\sigma(s) < \infty$ **. В нашей заметке (2) была приведена теорема, в которой давалась характеристика замыкания линейной оболочки системы $\{\zeta^m\}$, $m = 0, 1, 2, \dots$, в $L^p(d\sigma, \gamma)$, $p > 0$. В настоящей заметке мы будем рассматривать приближение функций, заданных на нескольких контурах. Пусть G — n -связная область, ограниченная n замкнутыми спрямляемыми кривыми $\gamma_1, \dots, \gamma_n$. Будем для определенности считать G конечной областью, а γ_1 — внешним контуром. Полную границу G обозначим через Γ . Для каждой из кривых γ_i , $i = 1, 2, \dots, n$, определим пространства $L^p(d\sigma_i, \gamma_i)$ и будем в дальнейшем обозначать через $L^p(d\sigma, \Gamma)$ совокупность всех комплекснозначных функций $f(\zeta)$, определенных на Γ , принадлежащих на каждой компоненте γ_i границы Γ соответствующему пространству $L^p(d\sigma_i, \gamma_i)$. Расстояние между двумя функциями $f_1(\zeta)$ и $f_2(\zeta)$, принадлежащими $L^p(d\sigma, \Gamma)$, будем определять по формуле

$$\rho(f_1, f_2) = \int_{\Gamma} |f_1 - f_2| d\sigma = \sum_{i=1}^n \int_{\gamma_i} |f_1 - f_2| d\sigma_i.$$

2. Рассмотрим вначале приближение функций в метрике $L^p(d\sigma, \Gamma)$ последовательностями $\{\Pi_k(\zeta)\}$ многочленов от ζ . Для этого исследуем поведение внутри односвязной области g , ограниченной кривой γ , последовательности многочленов $\{\Pi_k(z)\}$, удовлетворяющих на γ условию

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \int_{\gamma} |f(\zeta) - \Pi_k(\zeta)|^p d\sigma = 0, \quad p > 0. \quad (1)$$

Теорема 1. Если для $\sigma(s)$ выполняется условие

$$\int_{\gamma} \ln \sigma'(s) |\psi'(\zeta)| d\zeta > -\infty, \quad (2)$$

где $w = \psi(z)$ конформно отображает g на $|w| < 1$, то последовательность $\{\Pi_k(z)\}$, удовлетворяющая условию (1), будет внутри g равномерно

* $\sigma(s-0) = \sigma(s)$.

** Интегралы понимаются в смысле Лебега—Стилтьеса

длиться, причем функция $f(z) = \lim_{k \rightarrow \infty} \Pi_k(z)$ будет иметь почти всюду γ угловые граничные значения $f(\zeta)$, совпадающие с функцией, фигурирующей в равенстве (1).

Теорема 2. Если условие (2) для $\sigma(s)$ не выполняется, то для любой функции $f(\zeta) \in L^p(d\sigma, \gamma)$, $p > 0$, и произвольной аналитической области g функции $F(z)$ найдется такая последовательность $\{\Pi_k(z)\}$, что на γ будет иметь место (1), а внутри g $\{\Pi_k(z)\}$ будет равномерно сходиться к $F(z)$.

Так как условие (2) является необходимым и достаточным для незамкнутости $\{\zeta^m\}$, $m = 0, 1, \dots$, в $L^p(d\sigma, \gamma)$ *, то теоремы 1 и 2 показывают, что в случае незамкнутости системы $\{\zeta^m\}$, $m = 0, 1, 2, \dots$, в $L^p(d\sigma, \gamma)$ из сходимости $\{\Pi_k(\zeta)\}$ на γ в метрике $L^p(d\sigma, \gamma)$ следует равномерная сходимость $\{\Pi_k(z)\}$ внутри g , а в случае замкнутости рассматриваемой системы требование сходимости $\{\Pi_k(\zeta)\}$ на γ в метрике $L^p(d\sigma, \gamma)$ «не стесняет» сходимости $\{\Pi_k(z)\}$ в замкнутых подобластях, лежащих внутри g . В последнем случае, пользуясь теоремой 2, легко построить примеры $\{\Pi_k(z)\}$, удовлетворяющих условию (1), а внутри g равномерно сходящихся к ∞ , и т. д.

Замечание. На зависимость поведения внутри области многочленов, у которых нормы в $L^p(d\sigma, \gamma)$ равномерно ограничены, от того, имеет ли место замкнутость или незамкнутость системы $\{\zeta^m\}$, $m = 0, 1, \dots$, указал также С. Н. Мергелян, который установил, что в случае замкнутости $\{\zeta^m\}$, $m = 0, 1, 2, \dots$, в $L^p(d\sigma, \gamma)$ рассматриваемое множество многочленов некомпактно внутри g , а в случае незамкнутости — компактно.

3. С помощью теорем 1 и 2 и проведенного ранее исследования приближения многочленами функций, определенных на замкнутой спрямляемой кривой, можно полностью изучить вопрос о приближении последовательностями многочленов функций, определенных на сложном контуре Γ . Мы ограничимся здесь лишь формулировкой теоремы о достаточном условии для замкнутости системы $\{\zeta^m\}$, $m = 0, 1, 2, \dots$.

Теорема 3. Если система $\{\zeta^m\}$, $m = 0, 1, 2, \dots$, будет замкнутой на каждом из пространств $L^p(d\sigma_i, \gamma_i)$, $i = 1, \dots, n$, $p > 0$, то эта система будет замкнутой и в пространстве $L^p(d\sigma, \Gamma)$.

Замечание. Теорема 3 являлась бы простым следствием теоремы Вунге лишь в том случае, когда конечные области, ограниченные кривыми γ_i , $i = 1, \dots, n$, не имели бы общих точек. Напомним, что у нас $\gamma_1, \dots, \gamma_n$ лежат внутри γ_1 . Поэтому возможность одновременного приближения одной и той же последовательностью многочленов функций, данных на $\gamma_1, \dots, \gamma_n$, требует специального рассмотрения. Заметим также, что теорема 3 будет верна для любой системы попарно непересекающихся контуров γ_i . Необходимость условий теоремы 3 очевидна.

4. Рассмотрим теперь вопрос о том, какие функции $f(\zeta)$, определенные на Γ , могут быть приближены как угодно хорошо в метрике $L^p(d\sigma, \Gamma)$ последовательностями граничных значений аналитических в замкнутой области \bar{G} функций. Для этого необходимо исследовать замыкание линейной оболочки системы функций

$$\left\{ z^m, \frac{1}{(z - \alpha_i)^m} \right\}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3)$$

где α_i — точка, выбранная внутри области, дополнительной к \bar{G} , ограниченной γ_i . Как показывает исследование, получающиеся при этом

* При $p \geq 1$ это было впервые доказано Я. Л. Геронимусом.

результаты оказываются аналогичными тем, которые получались при рассмотрении приближения многочленами функций, определенных на замкнутой жордановой спрямляемой кривой ⁽¹⁾. Будем в дальнейшем обозначать через $R(z)$ линейную комбинацию функций системы (3).

Теорема 4. Для замкнутости системы (3) в $L^p(d\sigma, \Gamma)$, $p > 0$, необходимо и достаточно, чтобы

$$\int_{\Gamma} \ln \sigma'(s) |\Psi'(\zeta)| d\zeta = -\infty, \quad (4)$$

где $w = \Psi(z)$ отображает область G на n -связную круговую каноническую область K^* .

Определение. Аналитическая в области G функция $F(z)$ принадлежит классу D , если субгармонические функции $\ln^+ \left| \frac{F(z)}{M} \right|$ имеют в области G наименьшие гармонические мажоранты $u^M(z)$, удовлетворяющие условию $\lim_{M \rightarrow \infty} u^M(z_0) = 0$, где $z_0 \in G$. Из этого определения следует, что класс D составляет подкласс функций ограниченного вида в G . В случае, когда область G есть единичный круг, нетрудно видеть, что класс D , введенный выше, совпадает с классом функций, удовлетворяющим условию П. Я. Полубариновой-Кочкиной ⁽¹⁾, (гл. II, п. 6,5).

Теорема 5. Если условие (4) не выполняется, то для того, чтобы функция $f(\zeta) \in L^p(d\sigma, \Gamma)$, $p > 0$, принадлежала замыканию линейной оболочки системы (3) в рассматриваемом пространстве, необходимо и достаточно, чтобы существовала аналитическая в G функция $f(z)$ класса D , угловые граничные значения которой совпадали бы почти всюду на Γ с $f(\zeta)$.

Замечание. Можно доказать, что условие (4) равносильно следующему: среди интегралов $\int_{\gamma_i} \ln \sigma'_i(s) |\Psi'(\zeta)| d\zeta$, $i = 1, 2, \dots, n$, где $w = \Psi_i(z)$, $i = 1, \dots, n$, конформно отображает область G_i , ограниченную γ_i , $G_i \supset G$, на $|w| < 1$ при $i = 1$ и на $|w| > 1$ при $i \neq 1$, по крайней мере один равен $-\infty$.

5. Для многосвязных областей будут иметь место теоремы, аналогичные теоремам 2 и 3.

Теорема 6. Если $\{R_k(z)\}$ сходится в метрике $L^p(d\sigma, \Gamma)$, $p > 0$, где $\sigma(s)$ не удовлетворяет условию (4), то внутри G $\{R_k(z)\}$ будет равномерно сходиться к той аналитической функции $f(z)$, к граничным значениям которой сходилась $\{R_k(\zeta)\}$.

Теорема 7. Если для $\sigma(s)$ выполняется условие (4), то для любых заранее заданных функций $f(\zeta) \in L^p(d\sigma, \Gamma)$, $p > 0$, и $\Phi(z)$, аналитической внутри G , найдется $\{R_k(z)\}$ такая, что на границе Γ $\{R_k(\zeta)\}$ сходится в метрике $L^p(d\sigma, \Gamma)$ к $f(\zeta)$, а внутри G равномерно сходится к $\Phi(z)$.

6. Приведем теорему, дающую достаточное условие для того, чтобы аналитическая в области G функция $f(z)$ входила в класс D .

Теорема 8. Если для $f(z)$ существует последовательность аналитических ограниченных в G функций $\{f_k(z)\}$, равномерно сходящаяся к $f(z)$ внутри G и такая, что

$$\int_{\Gamma} |f_k(\zeta)|^p \rho(\zeta) |d\zeta| \leq \infty, \quad k = 1, 2, \dots,$$

где $\rho(\zeta) \geq 0$ удовлетворяет условию $\int_{\Gamma} \ln \rho(\zeta) |\Psi'(\zeta)| d\zeta > -\infty$, то $f(z) \in D$ и граничные значения $f(\zeta)$ суммируемы на Γ в степени p с весом $\rho(\zeta)$.

* Вместо отображения на круговую область K можно брать отображения на любую n -связную область, ограниченную аналитическими кривыми.

Из теорем 8, 5 и 6 вытекает:

Следствие. При выполнении условий теоремы 8 найдется $\{R_k(z)\}$, номерно сходящаяся внутри G к $f(z)$ и такая, что

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \int_{\Gamma} |f(\zeta) - R_k(\zeta)|^p \rho(\zeta) |d\zeta| = 0.$$

7. С помощью приведенных выше теорем можно исследовать вопрос возможности приближения граничных значений $f(\zeta)$ аналитических в области G функций, принадлежащих классам E_δ , $\delta > 0$. (Определение классов E_δ в многосвязных областях, аналогичное определению этих классов для односвязных областей, приведено в ⁽³⁾.) Получающиеся при этом результаты оказываются подобными тем, которые получались при рассмотрении приближения граничных значений классов E_δ в односвязных областях последовательностями многочленов. (Формулировки результатов для односвязных областей приведены в нашей заметке ⁽²⁾.) Мы ограничимся здесь рассмотрением лишь наиболее важного случая, когда область G входит в класс S областей, удовлетворяющих условию И. Смирнова. Определение класса S в случае многосвязных областей, которое дается в ^(3,5), сводится к случаю односвязной области: область S , если каждая из областей G_i , $i = 1, \dots, n$, входит в класс S . (Определение класса S для односвязных областей см., например, в ⁽¹⁾.) Можно сказать, что это определение равносильно следующему: гармоническая функция $\ln |\varphi'(w)|$, где $z = \varphi(w)$ отображает круговую область K на G , представима в K по формуле Грина. Нетрудно убедиться, что если $f(z) \in E_\delta$ в области $G \in S$, то $f(z) \in D$. Тогда из теорем 4 и 5 немедленно следует теорема 9.

Теорема 9. Если $f(z) \in E_\delta$ в области $G \in S$, а граничные значения этой функции $f(\zeta) \in L^p(d\sigma, \Gamma)$, $p > 0$, то найдется последовательность $\{R_k(\zeta)\}$, сходящаяся к $f(\zeta)$ в метрике $L^p(d\sigma, \Gamma)$.

Из теорем 6 и 9 вытекает теорема 10.

Теорема 10. Если $G \in S$, то для существования $\{P_k(\zeta)\}$, удовлетворяющей условию $\lim_{k \rightarrow \infty} \int_{\Gamma} |f(\zeta) - P_k(\zeta)|^p |d\zeta| = 0$, необходимо и достаточно,

чтобы $f(\zeta)$ совпадала на Γ с граничными значениями аналитической в G функции $f(z)$ класса E_p .

При $p > 1$ теорема 10 доказана в работе ⁽⁵⁾.

8. В работах ^(4,6) изучались классы H_δ в многосвязных областях. В любой области G $H_\delta \subset D$ при любом $\delta > 0$. Поэтому из теорем 4 и 5 следует теорема 11.

Теорема 11. Если $f(z) \in H_\delta$, $\delta > 0$, в области G и $f(\zeta) \in L^p(d\sigma, \Gamma)$, $p > 0$, то найдется $\{R_k(\zeta)\}$, сходящаяся на Γ в метрике $L^p(d\sigma, \Gamma)$ к граничным значениям $f(z)$.

При $\delta = p$ и $\sigma(s) \equiv s$ это было доказано Рудиным ⁽⁶⁾, причем предполагалось, что Γ — аналитическая кривая.

9. Результаты, подобные приведенным выше, получаются, если вместо пространства $L^p(d\sigma, \Gamma)$ рассматривать пространство $C(p, \Gamma)$, состоящее из непрерывных на Γ функций $f(\zeta)$ с нормой $\|f\| = \max_{\Gamma} \{|f(\zeta)| \rho(\zeta)\}$, где

$\rho(\zeta) \geq 0$ — непрерывная на Γ функция.

Московский геолого-разведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, изд. 2-е, 1950.
² Ц. Тумаркин, ДАН, 84, № 1, 21 (1952). ³ С. Я. Хавинсон, Матем. сборн., 8, в. 3, 445 (1955). ⁴ М. Parreau, Ann. Inst. Fourier, 3 (1951). ⁵ J. Penez, Nat. Acad. Sci. USA, 40, № 4 (1954). ⁶ W. Rudin, Trans. Am. Math. Soc., № 1 (1955).

И. Р. ШАФАРЕВИЧ

ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 26 XII 1956)

Алгебраической кривой γ , определенной над полем k , можно, кроме рода g , сопоставить еще несколько целочисленных инвариантов: наименьшую положительную степень f дивизора на γ ; наименьшую степень d кривой, бирационально эквивалентной γ над k ; наименьшую степень ν простого дивизора на γ . Связи между этими инвариантами мало изучены в случае произвольных кривых, но для эллиптических кривых ($g = 1$) все они выражаются через один, а именно, как легко следует из теоремы Римана — Роха, для эллиптической кривой $\nu = f$, $d = f$ при $f > 2$; $d = 4$ при $f = 2$ и $d = 3$ при $f = 1$. Инвариант f мы будем называть показателем кривой γ .

Для кривой рода g $f \mid 2g - 2$, и поэтому при $g \neq 1$ показатель может принимать только конечное число значений. Для эллиптических кривых, как уже отмечалось (см., например, $(1, 2)$), неизвестно, какие значения может принимать показатель. В этой заметке будет доказано, что над полем рациональных чисел R существуют эллиптические кривые γ со сколь угодно большим показателем, причем даже может быть произвольным образом предписана якобиева кривая ω кривой γ .

Для доказательства мы используем группу $H(\omega)$, которую образуют классы бирационально эквивалентных над k кривых с заданной якобиевой кривой ω . Эта группа была впервые определена А. Вейлем (3) . Дальше мы будем пользоваться той конструкцией группы $H(\omega)$, которая дана в моей работе (4) . Как показано в этой работе, показатель кривой γ кратен порядку γ как элемента группы $H(\omega)$. Там же показано, что подгруппа $H(K, \omega)$ группы $H(\omega)$, состоящая из всех кривых из $H(\omega)$, имеющих простой дивизор первой степени в заданном нормальном расширении K поля R , изоморфна группе $H^1(G, \mathfrak{A}_K)$, где G — группа Галуа K/R ; \mathfrak{A}_K — группа точек на ω с координатами из K , а $H^1(G, \mathfrak{A}_K)$ — группа скрещенных гомоморфизмов G в \mathfrak{A}_K .

Если p — простой дивизор K ; p — делящее его простое число; G_p — группа разложения p , а K_p и R_p — соответствующие локальные поля, то имеется естественный гомоморфизм вложения:

$$\varphi_p: H^1(G, \mathfrak{A}_K) \rightarrow H^1(G_p, \mathfrak{A}_{K_p}). \quad (1)$$

Сначала мы рассмотрим группу $H^1(G_p, \mathfrak{A}_{K_p})$.

Пусть уравнение ω имеет вид

$$y^2 = x^3 + ax + b, \quad \Delta = 4a^3 + 27b^2 \neq 0,$$

причем a и b можно считать целыми числами. Обозначим через H_p подгруппу тех элементов группы H , порядки которых взаимно просты с p .

При изучении группы $H^1(G_p, \mathfrak{A}_{K_p})_p$ можно предположить, что поле K_p не имеет высшего ветвления, так как в противном случае можно

лю бы перейти к некоторому его подполю. Обозначим через \mathfrak{A}'_{K_p} подгруппу \mathfrak{A}_{K_p} , рассмотренную Лютиц ⁽⁵⁾ и состоящую из точек (x, y) на ω для которых $x p^{2(r-1)}$ и $y p^{3(r-1)}$ нецелые. Легко доказать, что при $r \geq 1$ группа $\mathfrak{A}'_{K_p}/\mathfrak{A}'_{K_p}{}^{r+1}$ является p -группой. Из этого легко вывести, что группа $H^1(G_p, \mathfrak{A}_{K_p})_p$ изоморфна группе $H^1(G_p, \mathfrak{A}'_{K_p}/\mathfrak{A}'_{K_p}{}_p)$.

Предположим, что сверх того $p \times \Delta$. Тогда, как показано в ⁽⁵⁾, группа $\mathfrak{A}_{K_p}/\mathfrak{A}_{K_p}^1$ изоморфна $\mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}$, где \mathbb{F}_p — поле классов вычетов K_p по p , а \mathbb{F}_p — группа точек на кривой ω , рассмотренной по модулю p . Обозначим через F_p группу инерции \mathfrak{p} в K_p . Тогда G_p/F_p является группой Галуа для \mathbb{F}_p и G_p является группой операторов для $\mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}$, причем F_p действует тривиально. Как было сказано,

$$H^1(G_p, \mathfrak{A}_{K_p})_p \cong H^1(G_p, \mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p})_p.$$

Рассмотрим гомоморфизм ограничения

$$H^1(G_p, \mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p})_p \rightarrow H^1(F_p, \mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p})_p. \quad (2)$$

Ядро этого отображения состоит из гомоморфизмов, обращающихся в нуль на F_p и, следовательно, являющихся гомоморфизмами G_p/F_p в $\mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}$. Как и для кривых над конечным полем, как известно ⁽⁶⁾, $f = 1$, то

$$H^1(G_p/F_p, \mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}) = 0,$$

поэтому гомоморфизм (2) является мономорфизмом. Легко видеть, что ядро этого гомоморфизма совпадает с группой $\text{Hom}_{G_p/F_p}(F_p, \mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p})$ операторных G_p/F_p -гомоморфизмов F_p в $\mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}$. Мы приходим к следующему результату:

Теорема 1. Если $p \times \Delta$ и поле K_p не имеет высшего ветвления,

$$H^1(G_p, \mathfrak{A}_{K_p})_p \cong \text{Hom}_{G_p/F_p}(F_p, \mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}).$$

Теперь мы построим поле K , в котором имеется скрещенный гомоморфизм $f \in H(G, \mathfrak{A}_K)$ заданного порядка m . Для этого рассмотрим все алгебраические точки P на ω , для которых $mP = 0$. Они образуют группу \mathfrak{A}_m , являющуюся суммой двух циклических групп порядка m . Через R обозначим поле, получающееся присоединением к R координат $P \in \mathfrak{A}_m$. Это поле нормально. Группу Галуа его обозначим через \bar{G} . Очевидно, что для $\sigma \in \bar{G}$, $P \in \mathfrak{A}_m$ и $P^\sigma \in \mathfrak{A}_m$, и σ определяет автоморфизм группы \mathfrak{A}_m . Рассмотрим группу G , содержащую нормальный делитель A , изоморфный \mathfrak{A}_m , и являющуюся полупрямым произведением \bar{G} и A с автоморфизмами

$$\alpha^\sigma = \varphi^{-1}(\varphi(\alpha)^\sigma), \quad \alpha \in A, \quad (3)$$

где φ — некоторый фиксированный изоморфизм A на \mathfrak{A}_m .

Построим поле K , содержащее T_m , нормальное над R и имеющее над ним группу Галуа G . Существование такого поля следует из результатов Шольца ⁽⁷⁾ и Делоне и Фаддеева ⁽⁸⁾. Строя поле K любым из этих методов, можно добиться, чтобы любой простой дивизор \mathfrak{p} поля T_m имел над K показатель ветвления m . Мы выберем \mathfrak{p} взаимно простым с дискриминантом T_m/R , m , Δ и 2.

Определим отображение f группы G в \mathfrak{A}_K так:

$$f(\sigma\alpha) = \varphi(\alpha), \quad \sigma \in \bar{G}, \quad \alpha \in A.$$

Из (3) легко вывести, что f является скрещенным гомоморфизмом т. е. $f \in H'(G, \mathfrak{A}_K)$. Очевидно, что $mf = 0$. Мы покажем, что f имеет в $H'(G, \mathfrak{A}_K)$ порядок, точно равный m . Для этого достаточно доказать, что его образ $\varphi_p f$ при гомоморфизме φ_p , определенном (1), имеет порядок m . В силу теоремы 1 это будет доказано, если мы докажем, что $\varphi_p f$ как операторный гомоморфизм F_p в $\mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}$ имеет порядок m . Последнее утверждение следует из того, что по выбору p группа F_p — циклическая порядка m , и f отображает ее образующую на элемент P из \mathfrak{A}_m , который имеет порядок m , а так как p не критично в T_m , то и образ P в $\mathfrak{A}_{\mathbb{F}_p}$ имеет тот же порядок.

Мы пришли к окончательному результату:

Теорема 2. *В группе эллиптических кривых, имеющих над полем рациональных чисел заданную яковиеву кривую, существуют элементы любого порядка.*

С л е д с т в и е. Среди эллиптических кривых, имеющих над полем рациональных чисел заданную яковиеву кривую, существуют кривые, показатель которых делится на любое наперед заданное число.

Все доказательства со значительными упрощениями сохраняются и для поля рациональных функций над полем комплексных чисел. Сам факт был в этом случае отмечен без подробных доказательств Энриквесом ⁽⁹⁾.

Заметим, что для поля p -адических чисел аналогичная теорема не верна. Действительно, теорема 1 показывает, что если дискриминант ω не делится на p , то показатели кривых, имеющих ω своей яковиевой кривой, могут делиться только на p и на простые делители числа точек на ω в поле вычетов по модулю p .

Поступило
20 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Hasse, Zahlentheorie, Berlin, 1949. ² A. Weil, Arch. d. Math., 5, № 1—3, 197 (1954). ³ A. Weil, Am. J. Math., 77, № 3, 493 (1955). ⁴ И. Р. Шафаревич, ДАН, 114, № 2 (1957). ⁵ E. Lutz, J. f. reine u. angew. Math., 177, № 4, 238 (1937). ⁶ F. K. Schmidt, Math. Zs., 33, № 1, 1 (1931). ⁷ A. Scholtz, Math. Zs., 30, 332 (1929). ⁸ Б. Н. Делоне, Д. К. Фаддеев, Матем. сборн., 15 (57), 243 (1944). ⁹ F. Enriques, Math. Ann., 51, 134 (1899).

Б. В. ВОЙЦЕХОВСКИЙ

О СПИНОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 13 II 1957)

Параметры газа, находящегося в промежутке между фронтом ударной волны и зоной горения, определяются верхней точкой адиабаты Гюгонио для ударной волны.

Условимся обозначать газ, находящийся перед фронтом ударной волны, цифрой I и за фронтом — цифрой II.

Вблизи линии пересечения фронта ударной волны со стенками детонационной трубки возникает дополнительный подъем температуры ΔT_2 за счет трения в пограничном слое. Естественно предположить, что в газе II может распространяться вдоль окружности поперечного сечения детонационной трубки вторичная детонационная волна, состоящая, в свою очередь, из поперечной ударной волны и зоны горения, следующей за ударной волной ⁽⁴⁾.

Газ II, прилегающий к стенкам трубки, сгорает после вторичного ударного сжатия в поперечной ударной волне. Внутренняя часть газа II догорает за счет смыкания фронта турбулентного горения. В результате сложения поступательного движения газа II с вращательным движением вторичной детонационной волны возникает явление, называемое детонационным спином, при этом ярко светящаяся область — фронт вторичной детонационной волны — движется по спирали.

В приведенном ниже расчете, в отличие от работ ^(1, 7), предполагается, что условие Жуге справедливо как для всей спиновой детонационной волны в целом, так и для вторичной детонационной волны, движущейся по сжатому газу II в поперечном направлении по окружности.

Схема мгновенного расположения фронтов ударной волны и вторичной детонационной волны изображена на рис. 1; дана развертка мгновенного положения фронта детонационной волны на плоскость. Течение газа изображено в системе координат, связанной с установившейся структурой детонационной волны.

Рассмотрение течения вокруг тройной точки A сводится к плоской задаче, так как поверхности разрывов пересекаются с внутренними стенками трубки под прямым углом, и изучаемое явление распространяется на небольшую область вблизи стенок, малую по сравнению с радиусом трубки.

На рис. 1 изображены два возможных случая обтекания газом I продуктов реакции вторичной детонационной волны. Предполагается, что фронт ударной волны AB перпендикулярен образующей детонационной трубки.

Угол поворота течения на косом разрыве AE на рис. 1a не может превышать некоторого критического значения. Увеличение угла поворота течения свыше критического влечет за собой отделение разрыва AE от точки A (рис. 1б). В этом случае в окрестности точки A может образоваться вихрь.

Рассмотрим подробнее случай рис. 1а. Газ I сжимается ударной волной AB и переходит в состояние II. По газу II распространяется вторичная детонационная волна AC . Течение в области III описывается решением ⁽⁶⁾.

$$p = p_3 \left(\cos \sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \varphi} \right)^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}}.$$

Расчет течения в окрестности точки A показывает, что для большинства газовых смесей угол поворота течения на скачке AE должен несколько превысить критический.

Таким образом, наиболее часто встречается случай, изображенный на рис. 1б. То же относится к газовой смеси $2CO + O_2$.

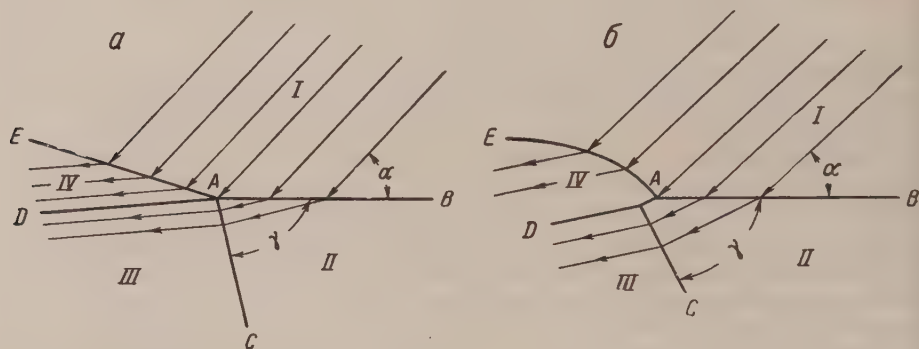


Рис. 1. Развертка цилиндрической поверхности детонационной трубки на плоскость: а — подкритическое обтекание продуктов вторичной детонации, б — надкритическое обтекание продуктов вторичной детонации; AB — ударная волна; AC — вторичная детонационная волна; AD — контактный разрыв; AE — косой разрыв поля давлений

Основываясь на изложенных выше физических представлениях, нетрудно рассчитать шаг детонационного спина.

Фронт вторичной детонационной волны AC должен быть перпендикулярен линиям тока вследствие условия Жуге. Нормальная составляющая скорости косой ударной волны AB равна скорости спиновой детонации D_1 . В газе II нормальная составляющая равна $D_1 \frac{\rho_1}{\rho_2}$; тангенциальная составляющая $D_1 \tan \alpha$ не терпит разрыва.

Скорость течения газа II удовлетворяет соотношению

$$D_2^2 = D_1^2 \left[\left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^2 + \tan^2 \alpha \right]. \quad (1)$$

ρ_1/ρ_2 и D_2 можно выразить через D_1 ; тогда из соотношения (1) определится угол α и затем шаг спирали, выраженный в диаметрах трубы:

$$\lambda = \pi \tan \alpha. \quad (2)$$

Пишем выражение для отношения плотностей

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{(\gamma+1)p_1 + (\gamma-1)p_2}{(\gamma+1)p_2 + (\gamma-1)p_1}. \quad (3)$$

Вместо p_1, p_2 подставляем их выражения через C_1, D_1 ; пренебрегая малыми членами, получаем

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\gamma-1}{\gamma+1} + \frac{\gamma+1}{2\gamma} \left(\frac{C_1}{D_1} \right)^2. \quad (4)$$

В следующем выражении (5) для скорости детонации политропического газа (предполагаем $\gamma_1 = \gamma_2$)

$$D_2 = C_2 \left\{ \sqrt{\frac{\gamma^2 - 1}{2} \frac{Q}{C_2^2}} + 1 + \sqrt{\frac{\gamma^2 - 1}{2} \frac{Q}{C_2^2}} \right\}^* \quad (5)$$

выражаем Q и C_2 через D_1 .

Из уравнений (1), (2), (4) и (5), исключая $\tan \alpha$, D_2/D_1 , ρ_1/ρ_2 и пренебрегая малыми членами, получаем

$$\frac{\pi}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2\gamma(\gamma-1)}{(\gamma+1)^2}} \right)^2 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right)^2}. \quad (6)$$

Величина λ для газовой смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, вычисленная из выражения (6), при $\gamma = 1,4$ равна 2,7. В работе (5) для газовой смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ приводятся три экспериментальных значения, мало отличающихся от расчетного: 2,95; 3,04; 3,14.

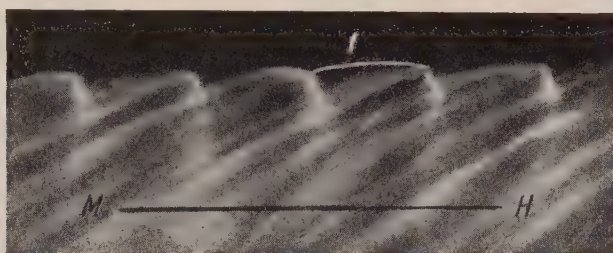


Рис. 2. Экспериментальная развертка цилиндрической поверхности детонационной трубки на плоскость.
 I — предполагаемый контур ударной волны

В настоящей работе фоторегистрация детонации смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, наблюдавшейся в вертикальной стеклянной трубке, производилась через щель открывающей ось трубки. Предполагается, что структура спиновой детонационной волны установившаяся.

Фотографируемая часть детонационной волны пересекает щель под углом $\alpha \cong 45^\circ$ к горизонтальной плоскости со скоростью $D/\sin \alpha$.

Плоскость вращения барабана фоторегистра наклоняется под углом α к горизонтальной плоскости, линейная скорость пленки устанавливается такой, чтобы изображение участка детонационной волны, находящегося перед щелью, было покоящимся относительно пленки (3). Получающиеся при этом снимки (рис. 2 и 3) изображают мгновенный многократный

отпечаток цилиндрической поверхности зоны свечения на плоскость.

Ось детонационной трубки на рис. 2 направлена перпендикулярно линии MN . Фронт впереди идущей ударной волны не виден. Предполагается, что он расположен так, как показано на одном из периодов.

Из рассмотрения рис. 3 видно, что впереди вторичной детонационной волны выдвигается светящийся выступ, величина которого изменяется в различных периодах. Этот выступ является скачком давления AE (рис. 1б).



Рис. 3. Экспериментальная развертка цилиндрической поверхности детонационной трубки на плоскость. Образование выступа I в результате надкритического обтекания продуктов детонации

В некоторых случаях величина выступа сильно сокращается (рис. 2) при этом общий характер течения становится близким к тому, который изображен на рис. 1а, и оказывается возможным измерить на снимке угол $\gamma = 75^\circ$ между фронтом вторичной детонационной волны и поперечным сечением трубки. Экспериментальное значение γ близко к расчетному значению $\gamma = 79^\circ$, определяемому из соотношения $\operatorname{ctg} \gamma = \rho_1/\rho_2$.

В заключение необходимо отметить существенные отличия изложенных здесь результатов от результатов работ ^(1,2,7).

1. Условие Жуге выполняется как для всей детонационной волны целом, так и для вторичной детонационной волны, распространяющейся по окружности в газе, сжатом ударной волной.

2. Давление во фронте вторичной детонационной волны в несколько раз выше, чем в изломе фронта, предполагаемом в работах ^(1,2,7), и вычисляется как давление за фронтом нормальной детонационной волны, идущей по газовой смеси с плотностью ρ_2 :

$$p_2 = \frac{\rho_2}{\gamma + 1} (D^2 - C_2^2).$$

3. Газ I обтекает зону разрежения в продуктах детонации как одну сторону клина. Если угол разлета продуктов вторичной детонации превышает критический, впереди вершины фронта вторичной детонационной волны распространяется выступ, возникающий в результате отделения линии разрыва от вершины клина. Из работ ^(1,2,7) возникновение выступа не следует.

В заключение автор выражает свою глубокую благодарность акад. М. А. Лаврентьеву и акад. Л. И. Седову за обсуждение результатов настоящей работы.

Московский физико-технический институт

Поступило
12 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Б. Зельдович, ДАН, 52, 147 (1946). ² К. И. Щелкин, ДАН, 47, 501 (1945). ³ Х. А. Ракипова, Я. К. Трошин, К. И. Щелкин, ЖТФ, 17, в. 12, 1410 (1947). ⁴ А. Н. Воинов, ДАН, 73, № 1, 125 (1950). ⁵ W. A. Bone, R. P. Fraser, Phil. Trans., A 230, 363 (1931). ⁶ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1953. ⁷ Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев, Теория детонации, 1955.

Г. Г. ЧЕРНЫЙ

ВЛИЯНИЕ МАЛОГО ЗАТУПЛЕНИЯ ПЕРЕДНЕЙ КРОМКИ ПРОФИЛЯ НА ЕГО ОБТЕКАНИЕ ПРИ БОЛЬШОЙ СВЕРХЗВУКОВОЙ СКОРОСТИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 27 XII 1956)

При сверхзвуковом обтекании профилей или тел вращения небольшое затупление переднего конца может быть причиной заметного изменения течения в области, протяженность которой во много раз превосходит характерный размер затупления. При умеренных сверхзвуковых скоростях непосредственно за затуплением наблюдается область пониженного давления, вызываемого течением разрежения вдоль сильно искривленной поверхности; если число Рейнольдса, вычисленное по поперечному размеру затупления, достаточно велико, то обтекание искривленного участка сопровождается местным отрывом пограничного слоя ⁽¹⁾. При очень больших сверхзвуковых скоростях на значительное расстояние вниз по потоку от затупления распространяется область повышенного давления; этот эффект вызывается действием вязкости вблизи острой передней кромки ⁽²⁾.

При рассмотрении течения в области, протяженность которой велика по сравнению с характерным размером затупления, можно пренебрегать наличием самого затупления, т. е. рассматривать обтекание заостренного тела, а действие затупления на поток заменять сосредоточенной силой, приложенной в передней точке тела.

Ограничиваясь в дальнейшем случае обтекания симметричного профиля, будем рассматривать течение лишь в верхней полуплоскости. При движении профиля в неподвижном газе со скоростью V равнодействующую сил, действующих со стороны верхней половины затупления на газ, можно разложить на составляющую X в направлении движения и составляющую Y в перпендикулярном направлении. Составляющая X , равная по величине половине сопротивления затупления, производит работу, увеличивая энергию газа. Энергия газа, заключенного в слое единичной ширины, перпендикулярном направлению потока, возрастает вследствие действия затупления на $X \cdot l$. Составляющая Y не производит работы, но, так же как и составляющая X , сообщает газу импульс. Импульс, сообщаемый затуплением газу в слое единичной ширины в направлении, перпендикулярном направлению полета, равен Y/V . Нужно отметить, что в случае обтекания затупления с отошедшей ударной волной в величину этого импульса должен быть включен импульс сил давления, действующих на газ со стороны участка плоскости симметрии между отошедшей ударной волной и передней кромкой тела.

Оценим влияние затупления на обтекание тонкого профиля потоком с большой сверхзвуковой скоростью. Известно ⁽³⁾, что задача об установившемся обтекании тел в этом случае эквивалентна задаче об одномерном неустановившемся движении с плоскими волнами, возникающем при вытеснении газа поршнем, движущимся со скоростью $U = V \operatorname{tg} \alpha$ (α — угол наклона элемента поверхности обтекаемого тела к направлению набегающего потока, координату x вдоль по потоку нужно при этом заменить через Vt , t — время).

Для затупленного впереди тонкого тела эквивалентная задача о неустановившемся движении газа состоит в следующем. В начальный момент

времени на плоскости выделяется энергия E (отнесенная к единице площади) и газу над плоскостью сообщается импульс I по нормали к ней; в этот же момент плоскость начинает двигаться со скоростью U в область, занятую газом. Если $E=0$, $I=0$ и $U=\text{const}$, то возникающее движение автомодельно и задача имеет простое точное решение. В случаях, когда $E \neq 0$, $I=0$, $U=\text{const}$ или $E=0$, $I=0$, $U=Ct^n$ и возникающая ударная волна имеет очень большую интенсивность, движение также является автомодельным и для соответствующих задач известны точные решения (⁴, ⁵). В последнем случае движение будет автомодельным и при $E \neq 0$, если $n = -1/3$. Если $n \neq -1/3$, движение не автомодельно, и точное решение может быть получено лишь численными методами, подобно тому, как получено, например, решение задачи о точечном взрыве с учетом противодействия (⁶). Приближенное аналитическое решение этих задач можно получить методом, примененным автором ранее в задаче о взрыве (⁷).

Используем для решения сформулированной эквивалентной задачи об одномерном движении приближенный метод, основанный на том, что в случае сильных ударных волн основная масса газа в возмущенной области сосредоточивается в тонком слое за ударной волной. Примем, что в сечении масса газа в возмущенной области движется вместе с ударной волной (это предположение тем точнее, чем больше интенсивность ударной волны и чем ближе к единице отношение теплоемкостей γ). Ограничимся для простоты случаем $U = \text{const}$, что соответствует обтеканию клина. Пренебрегая начальным давлением газа (учет которого не вызывает дополнительных трудностей), из закона сохранения энергии получаем

$$\rho_1 R \frac{\dot{R}^2}{2} + (R - Ut) \frac{p}{\gamma - 1} = E + U \int_0^t p dt. \quad (1)$$

Уравнение импульсов дает

$$\rho_1 R \dot{R} = I + \int_0^t p dt. \quad (2)$$

Здесь $R(t)$ — закон движения ударной волны; $p(t)$ — давление в области между ударной волной и поршнем; ρ_1 — начальная плотность газа; точка обозначает дифференцирование по времени.

Исключая из уравнений (1) и (2) давление p , получаем

$$\rho_1 R \frac{\dot{R}^2}{2} + \frac{1}{\gamma - 1} (R - Ut) \frac{d}{dt} \rho_1 R \dot{R} = E - IU + \rho_1 R \dot{R} U. \quad (3)$$

Оставляя в стороне случай $U = 0$, рассматривавшийся в излагаемой постановке автором ранее (⁸), введем для измерения длины масштаб $L = (E - IU) / (\rho_1 U^2)$ и для измерения времени — масштаб L/U . Уравнение (3) примет тогда вид

$$\frac{1}{\gamma - 1} (R - t) \frac{d}{dt} R \dot{R} = 1 + R \dot{R} - \frac{1}{2} R \dot{R}^2. \quad (4)$$

Это уравнение имеет единственное решение $R^*(t)$, удовлетворяющее условию $R(0) = 0$ и существующее при всех $t \geq 0$. При малых значениях t

$$R^* = \left(\frac{9}{2} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)^{1/2} t^{2/3}.$$

При больших t решение R^* стремится к асимптоте

$$R = \frac{2\gamma}{\gamma + 1} t + \frac{\gamma^2 - 1}{2\gamma}$$

(являющейся точным решением уравнения (4)).

Так как при $t \rightarrow 0$ $R^* \dot{R}^* = O(t^{1/3})$, то решение $R^*(t)$ соответствует случаю $I = 0$.

При малых значениях полуугла α при вершине клина величина $IU = Y \operatorname{tg} \alpha = 1/4 c_y \rho_1 V^2 h \operatorname{tg} \alpha$ мала по сравнению с величиной $E^* = X = 1/4 c_x \rho_1 V^2 h$ (c_y, c_x порядка единицы, h — поперечный размер затупления). Это позволяет использовать решение $R^*(t)$ для оценки влияния затупления передней кромки тонкого клина на его обтекание потоком с очень большой сверхзвуковой скоростью.

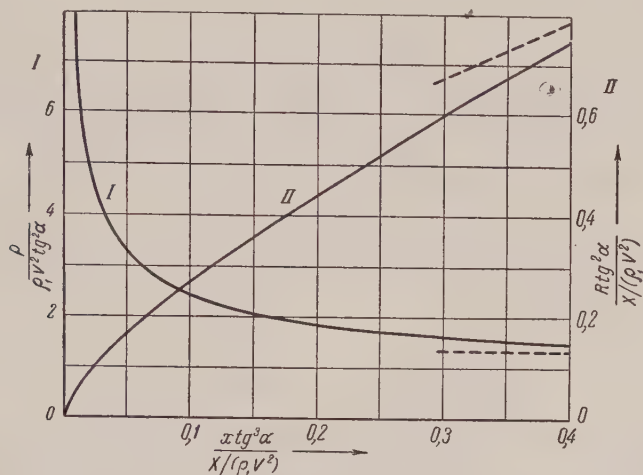


Рис. 1

Форма скачка уплотнения определяется формулой

$$\frac{R \operatorname{tg}^2 \alpha}{X/(\rho_1 V^2)} = R^* \left(\frac{x \operatorname{tg}^3 \alpha}{X/(\rho_1 V^2)} \right).$$

Для распределения давлений по клину получаем

$$\frac{p}{\rho_1 V^2 \operatorname{tg}^2 \alpha} = \dot{W} \left(\frac{x \operatorname{tg}^3 \alpha}{X/(\rho_1 V^2)} \right)$$

($W = R^* \dot{R}^*$). Графики этих зависимостей приведены на рис. 1.

Случай $\alpha = 0$ соответствует обтеканию плоской пластины с затупленной передней кромкой. Используя асимптотические выражения функций R^* и \dot{W} , для этого случая найдем

$$R = \left(\frac{9}{2} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{X}{\rho_1 V^2} \right)^{1/3} x^{2/3}, \quad \frac{p}{\rho_1 V^2} = \frac{2}{9} \left(\frac{9}{2} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{X}{\rho_1 V^2} \right)^{2/3} x^{-2/3}.$$

Эти формулы при $\gamma = 1,4$ близки к точному решению задачи о сильном взрыве⁽⁴⁾, которое удовлетворительно совпадает с результатами опытов по обтеканию затупленной пластины с большой сверхзвуковой скоростью⁽⁹⁾.

Рис. 1 показывает, что затупление передней кромки вызывает существенное изменение картины течения и распределения давления по обтекаемому клину. Для более тонких клиньев изменение сильнее, чем для более толстых.

Вычислим сопротивление \bar{X} клина длиной l с затупленной передней кромкой

$$\bar{X} = X + \int_0^l p \operatorname{tg} \alpha dx = X + XW \left(\frac{l \operatorname{tg}^3 \alpha}{X/(\rho_1 V^2)} \right).$$

Увеличение сопротивления затупленного клина по сравнению с сопротивлением острого клина выражается формулой

$$\bar{X} - \bar{X}_{X=0} = \left[1 + W \left(\frac{l \operatorname{tg}^3 \alpha}{X / (\rho_1 V^2)} \right) - \left(\frac{2\gamma}{\gamma + 1} \right)^2 \frac{l \operatorname{tg}^3 \alpha}{X / (\rho_1 V^2)} \right] X = nX.$$

Величина n меняется от единицы до γ при изменении $\frac{l \operatorname{tg}^3 \alpha}{X / (\rho_1 V^2)}$ от 0 до ∞ . Таким образом, вызываемое затуплением кромки изменение давления в потоке приводит к росту сопротивления клина на величину большую, чем сопротивление самого затупления. В случае тонких клиньев, для которых основная часть сопротивления вызывается затуплением, это дополнительное увеличение сопротивления может быть существенным.

В заключение приведем данные о точности полученного приближенного решения задачи об одномерном неустановившемся течении путем его сравнения с точным решением в двух предельных случаях. При $E = 0$, $U \gg a_1$ (a_1 — скорость звука в невозмущенном газе) и $\gamma = 1,4$ точное решение дает $R^* = 1,20 t$, приближенное $R^* = 1,17 t$; при $E \neq 0$, $U = 0$, $a_1 = 0$ точное решение дает $R^* = 1,23 t^{2/3}$, приближенное $R^* = 1,09 t^{2/3}$.

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. W. Holder, A. Chinnack, Aeronaut. Quart., **4**, 4 (1954). ² A. G. Hammit, S. M. Bogdanoff, Jet Propulsion, **26**, № 4 (1956). ³ Г. М. Бам-Зеликович, А. И. Бунимович, М. П. Михайлова, Сборн. статей № 4, Теорет. гидромех., 1949. ⁴ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1954. ⁵ Н. Л. Крашенинникова, Изв. АН СССР, ОТН, № 8 (1955). ⁶ H. Goldstine, J. Neumann, Comm. on Pure and Appl. Math., **8**, 2 (1955). ⁷ Г. Г. Черный, ДАН, **112**, № 2 (1957). ⁸ Г. Г. Черный, Изв. АН СССР, ОТН, № 2 (1957). ⁹ H. K. Cheng, A. J. Pailone, J. Aeronaut. Sci., **23**, 7 (1956).

Г. К. МИХАЙЛОВ

О ФИЛЬТРАЦИИ В ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПЕРЕМЫЧКЕ ПРИ ВЕСЬМА БОЛЬШОЙ ВЫСОТЕ КАПИЛЛЯРНОГО ПОДНЯТИЯ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 27 XII 1956)

Гидродинамические схемы фильтрации с учетом полностью насыщенной капиллярной зоны были впервые широко рассмотрены В. В. Ведерником⁽¹⁻³⁾, давшим тогда же решение для некоторых простейших случаев фильтрации из каналов. Впоследствии круг рассмотренных в этой постановке задач был несколько расширен⁽⁴⁻⁷⁾, однако схемы фильтрации с учетом капиллярности для плотин специально не исследовались. Такая попытка была предпринята в строгой постановке автором⁽⁸⁾ и в более приближенной — Он-Керкхемом⁽⁹⁾. Следует также отметить близкие к этим теоретическим исследованиям по постановке задачи эксперименты А. Руссо-Спена⁽¹⁰⁾ и опыты по исследованию фильтрации в прямоугольной перемычке с неполным насыщением капиллярной зоны, проведенные Лутиным и Дзем⁽¹¹⁾.

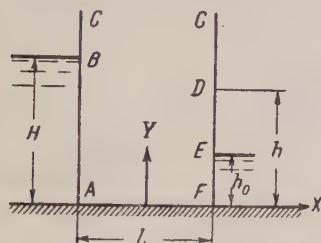


Рис. 1

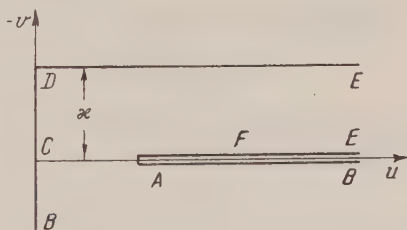


Рис. 2

В настоящей статье дается решение для случая фильтрации в весьма высокой (бесконечно высокой) прямоугольной перемычке при весьма большой (бесконечной) высоте капиллярного поднятия. Схема движения представлена на рис. 1. Капиллярная зона предполагается полностью насыщенной, движение в ней подчиняющимся закону Дарси.

Введем комплексный потенциал $f = \varphi + i\psi$, где

$$\varphi = -\kappa(p/\gamma + y) + C,$$

где κ — коэффициент фильтрации, и комплексную координату области движения $z = x + iy$. Пусть вдоль непроницаемого основания AF имеем $\psi = 0$. Тогда линия BCD будет линией тока $\psi = Q$, где Q — фильтрационный расход на единицу поперечного сечения перемычки. Вертикальные отрезки AB и EF являются эквипотенциалами $\varphi = -\kappa H$ и $\varphi = -\kappa h_0$ соответственно. Вертикальный участок высачивания DE является изобарой. Область комплексной скорости фильтрации $w = u - iv = df/dz$ имеет вид, представленный на рис. 2, так как в силу постоянства давления вдоль участка высачивания имеем на линии DE $v = -\kappa$ ⁽¹²⁾.

Введем вспомогательную комплексную переменную ζ , на нижнюю плоскость которой отобразим область движения при следующем

соответствии точек: $\zeta(A) = +1$, $\zeta(B) = +b$, $\zeta(C) = \infty$, $\zeta(D) = -a$, $\zeta(E) = -c$, $\zeta(F) = -1$. Тогда

$$\frac{dz}{d\zeta} = -\frac{L}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-\zeta^2}}, \quad z = -\frac{L}{\pi} \arcsin \zeta, \quad (1)$$

$$H = \frac{L}{\pi} \operatorname{ar ch} b, \quad h = \frac{L}{\pi} \operatorname{ar ch} a, \quad h_0 = \frac{L}{\pi} \operatorname{ar ch} c. \quad (2)$$

Очевидно, что $b > a > c$, причем величина a заранее неизвестна, должна быть найдена из решения.

Отобразим при помощи формулы Кристоффеля — Шварца область w на ζ :

$$W = iN \int_{-\infty}^{\zeta} \frac{(\mu - \zeta) d\zeta}{(-c - \zeta)(b - \zeta)\sqrt{(b - \zeta)(-a - \zeta)}}. \quad (3)$$

Здесь μ — образ точки, имеющей минимальную горизонтальную скорость на участке $EFAB$.

Учитывая, что $w(-a) = ix$ и что $v(-c-0) - v(-c+0) = -x$ найдем

$$\text{на } EFAB: \quad w = -\frac{x}{\pi} \left[\operatorname{ar ch} \left(\frac{p+q\zeta}{c+\zeta} \right) + \sqrt{\frac{a+\zeta}{b-\zeta}} \arccos q \right], \quad (4')$$

$$\text{на } BCD: \quad w = i\frac{x}{\pi} \left[\arccos \left(\frac{p+q\zeta}{c+\zeta} \right) - \sqrt{\frac{-a-\zeta}{b-\zeta}} \arccos q \right], \quad (4'')$$

$$\text{на } DE: \quad w = ix + \frac{x}{\pi} \left[\operatorname{ar ch} \left(-\frac{p+q\zeta}{c+\zeta} \right) + \sqrt{\frac{a+\zeta}{b-\zeta}} \arccos q \right]. \quad (4''')$$

Здесь введены обозначения

$$\frac{2ba - (b-a)c}{b+a} = p, \quad \frac{b+2c-a}{b+a} = q. \quad (5)$$

Так как $w = df/dz$, то

$$f = \int w(\zeta) z'(\zeta) d\zeta. \quad (6)$$

Для определения величины участка высачивания служит уравнение связывающее давления в точках верхнего и нижнего бьефов, например A и F :

$$x(H - h_0) = f(F) - f(A) = - \int_{-1}^{+1} w(\zeta) z'(\zeta) d\zeta. \quad (7)$$

В случае наличия разности атмосферных давлений Δp над бьефами левую часть последнего соотношения следует добавить еще величину $x\Delta p/\gamma$, однако этот случай не представляет практического интереса.

Развертывая (7) согласно (1) и (4), получим

$$H - h_0 = \frac{L}{\pi^2} \left[\int_{-1}^{+1} \operatorname{ar ch} \left(\frac{p+q\zeta}{c+\zeta} \right) \frac{d\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} + \arccos q \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{a+\zeta} d\zeta}{\sqrt{b-\zeta} \sqrt{1-\zeta^2}} \right]. \quad (8)$$

Совершая в первом интеграле замену $\zeta = \sin \theta$ и учитывая (2), получим для определения параметра a уравнение

$$\pi (\operatorname{ar ch} b - \operatorname{ar ch} c) = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \operatorname{ar ch} \left(\frac{p+q \sin \theta}{c + \sin \theta} \right) d\theta + \arccos q \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{a+\zeta} d\zeta}{\sqrt{b-\zeta} \sqrt{1-\zeta^2}}. \quad (9)$$

Второй из входящих сюда интегралов может быть выражен через полные эллиптические интегралы первого и третьего рода или через эллиптические интегралы первого и второго рода по модулю.

$$k = \sqrt{\frac{2}{a+1} \frac{b+a}{b+1}} \quad (10)$$

следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{a+\zeta} d\zeta}{\sqrt{b-\zeta} \sqrt{1-\zeta^2}} &= 2 \sqrt{\frac{a+1}{b+1}} \left\{ K - \frac{b-1}{a+1} [\Pi(n) - K] \right\} = \\ &= 2 \sqrt{\frac{a+1}{b+1}} K - 2 \left[KE(\omega) - E\left(\frac{\pi}{2}\right) F(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \Pi(n) &= \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{(1+n \sin^2 \theta) \sqrt{1-k^2 \sin^2 \theta}}, \\ \omega &= \arcsin \sqrt{\frac{a+1}{b+1}}, \quad n = -\frac{2}{b+1}. \end{aligned}$$

Из уравнения (9) легко, в частности, получить асимптотическую зависимость h/H от L/H при малых значениях L/H :

$$\frac{h}{H} = 1 - \lambda \frac{L}{H} \quad \left(\lambda = -\frac{\ln s}{\pi} \approx 0,50446 \right). \quad (12)$$

Постоянная s есть здесь корень уравнения

$$\sqrt{s} \arccos \frac{1-s}{1+s} = \ln \frac{1+s}{4s}. \quad (13)$$

Для определения величины фильтрационного расхода можно использовать условие

$$iQ = f(B) - f(A) = \int_1^b \omega(\zeta) z'(\zeta) d\zeta, \quad (14)$$

развертывая которое, получим

$$Q = \frac{\kappa L}{\pi^2} \left[\int_1^b \operatorname{ar ch} \left(\frac{p+q\zeta}{c+\zeta} \right) \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta^2-1}} + \arccos q \int_1^b \frac{\sqrt{a+\zeta} d\zeta}{\sqrt{b-\zeta} \sqrt{\zeta^2-1}} \right] \quad (15)$$

или

$$Q = \frac{\kappa L}{\pi^2} \left[\int_0^{\operatorname{ar ch} b} \operatorname{ar ch} \left(\frac{p+q \operatorname{ch} t}{c+\operatorname{ch} t} \right) dt + \arccos q \int_1^b \frac{\sqrt{a+\zeta} d\zeta}{\sqrt{b-\zeta} \sqrt{\zeta^2-1}} \right]. \quad (16)$$

Второй интеграл и здесь может быть выражен через эллиптические интегралы первого и второго рода или через полные эллиптические интегралы первого и третьего рода

$$\begin{aligned} \int_1^b \frac{\sqrt{a+\zeta} d\zeta}{\sqrt{b-\zeta} \sqrt{\zeta^2-1}} &= 2 \sqrt{\frac{a+1}{b+1}} \left\{ K + \frac{2}{a+1} [\Pi(n) - K] \right\} = \\ &= 2 \sqrt{\frac{a+1}{b+1}} K + 2 \left[\frac{\pi}{2} - EF'(\omega) - KE'(\omega) + KF'(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь

$$\omega = \arcsin \sqrt{\frac{a+1}{b+a}}, \quad n = -\frac{b-1}{b+1},$$

а модуль эллиптических интегралов

$$k = \sqrt{\frac{a-1}{a+1} \frac{b-1}{b+1}}. \quad (18)$$

По приведенным формулам были проведены числовые подсчеты для случая $h_0 = 0$ ($c = 1$). Результаты подсчетов представлены на рис. 3, где в функции от L/H нанесены зависимости h/H (1), $Q/\kappa H$ (3), а также зависимости h^0/H (2) и $Q^0/\kappa H$ (4), получаемые из строгого решения задачи при отсут-

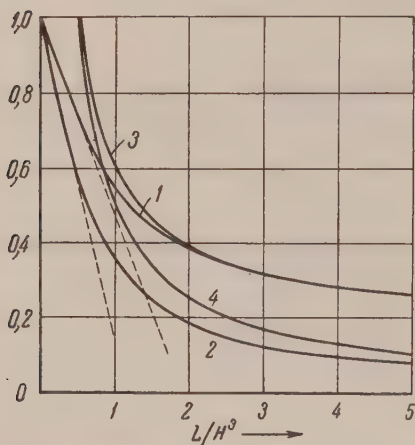


Рис. 3

ствии капиллярности грунта. Кривая 2, полученная по решению П. Я. Полубариновой-Кочиной^(13, 14), заимствована из диссертации⁽¹⁵⁾, а кривая 4 построена по формуле Дюпюи — Чарного⁽¹⁶⁾.

Согласно решению Б. К. Ризенкампа⁽¹⁷⁾, которое может быть истолковано в смысле притока из бесконечности к наклонному откосу при бесконечно большой высоте капиллярного поднятия, для притока к вертикальному откосу отношение $Q/\kappa H = 1$. Результаты численных подсчетов показывают, что уже при $L/H > 2$ имеем $Q/\kappa H \approx 1$. Это еще раз подтверждает возможность локального рассмотрения отдельных областей фильтрационного потока без учета условий на достаточно удаленных частях контура области движения⁽¹⁵⁾.

Следует заметить, что в гидравлической постановке^(18, 10) при неограниченном росте высоты капиллярного поднятия также неограниченно растет и величина фильтрационного расхода Q , что, очевидно, не соответствует действительности. Это требует установления критериев применимости соответствующих гидравлических формул.

Институт механики
Академии наук СССР

Поступило
19 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Ведерников, Гидротехн. строит., № 5 (1935).
- ² В. В. Ведерников, ДАН, 3, № 4 (1936).
- ³ V. V. Wedernikow, Wasserkraft u. Wasserwirtsch., 30, № 21 (1935).
- ⁴ Б. К. Ризенкампф, Уч. зап. Саратовск. гос. ун-в., 15, № 5, гидравлика (1940).
- ⁵ В. В. Ведерников, ДАН, 28, № 5 (1940).
- ⁶ Н. Н. Веригин, ДАН, 66, № 4 (1949).
- ⁷ С. Н. Нумеров, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1954).
- ⁸ G. K. Mikhailov, 9-me Congrès Internat. de mécanique appliquée, Bruxelles, 1956.
- ⁹ D. Swartzen-druher, D. Kirkham, Soil Sci., 81, № 6 473 (1956).
- ¹⁰ A. Russo Sprea, L'energia elettrica, 31, № 12 (1954).
- ¹¹ J. N. Luthin, P. R. Day, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19, № 4 (1955).
- ¹² Б. Б. Девисон, Зап. Гос. гидролог. инст., 6 (1932).
- ¹³ П. Я. Полубаринова-Кочина, Некоторые задачи плоского движения грунтовых вод, Изд. АН СССР, 1942.
- ¹⁴ Г. К. Михайлов, Фильтрация в плотинах на горизонтальном водоупоре, Диссертация, Моск. инст. инж. водн. хоз., 1951.
- ¹⁵ И. А. Чарный, ДАН, 79, № 6 (1951).
- ¹⁶ Б. К. Ризенкампф, Уч. зап. Саратовск. гос. ун-в., сер. физ.-матем., 14, № 1 (1938).
- ¹⁷ J. V. Boussinesq, C. R., 136, № 25 (1903).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

М. З. НАРОДЕЦКИЙ *

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПЛОСКОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ С ПОМОЩЬЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 26 XII 1956)

В настоящей статье указан прием эффективного решения широкого класса задач плоской теории упругости для двусвязных областей (конечных, бесконечных и полубесконечных), ограниченных окружностями и находящихся под действием сил, приложенных к контурам окружностей.

Рассмотрим бесконечную пластинку, ослабленную двумя неодинаковыми отверстиями. Начало и направление осей координат плоскости $z = x + iy$, в которой расположена пластинка а также некоторые обозначения, указаны на рис. 1.

Для отыскания комплексных функций напряжений имеем граничные условия ⁽¹⁾

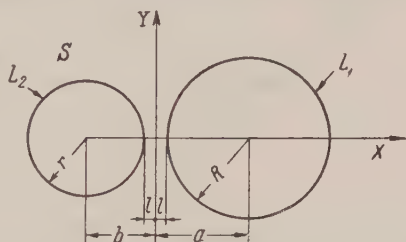


Рис. 1. $z = x + iy$; $\varepsilon = \frac{R}{a+b}$; $c = \frac{r}{R}$

$$\overline{\varphi(t)} + \overline{t} \varphi'(t) + \psi(t) = \overline{f_j(t)} + C_j \quad \text{на } L_j \quad (j = 1, 2), \quad (1)$$

где $f_j(t)$ — заданные функции комплексной координаты t контура L_1 или L_2 ; C_j — некоторые постоянные, подлежащие определению.

Следуя Д. И. Шерману ⁽²⁾, составим для $\varphi(z)$ функциональные уравнения

$$\frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\overline{\varphi(t)} + \overline{t} \varphi'(t)}{t - z} dt = \sum_{m=1}^2 \frac{1}{2\pi i} \int_{L_m} \frac{\overline{f_j(t)}}{t - z} dt - C_j \quad \text{в } L_j \quad (j = 1, 2). \quad (2)$$

Введем специальные функции α_n и β_n , регулярные, соответственно, вне L_1 и L_2 и обладающие некоторыми выгодными особенностями, которые позволяют свести задачи к рекуррентным формулам

$$\alpha_n = -\frac{\xi_{n-1}}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{\overline{\beta_{n-1}(t)}}{t - z} dt, \quad \beta_n = \frac{\xi_{n-1}^*}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{\overline{\alpha_{n-1}(t)}}{t - z} dt \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (3)$$

$$\alpha_0 = -\frac{\varepsilon^{-1}c^{-1}}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{r}{\overline{t} + b} \frac{dt}{t - z}, \quad \beta_0 = \frac{\varepsilon^{-1}}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{R}{\overline{t} - a} \frac{dt}{t - z},$$

где ξ_n и ξ_n^* — некоторые постоянные.

Функции α_n и β_n однотипны по конструкции, быстро стремятся к α и β — предельным значениям соответствующих функций с индексом n при $n \rightarrow \infty$, даже при весьма близких границах, и представимы, соответственно, вне L_1 и L_2 в виде рядов по степеням α и β .

Допустим, что нагрузка непрерывна, и будем искать $\varphi(z)$ в виде

$$\varphi(z) = \chi(z) + a_{01}\alpha_0 + b_{01}\beta_0 + \sum_{k=1}^s (A_k\alpha^k + B_k\beta^k), \quad (4)$$

где a_{01} , b_{01} , A_k и B_k — некоторые коэффициенты, подлежащие определению, а s — некоторое фиксированное число.

Функцию $\chi(z)$ выберем таким образом (используя для этой цели также особенности функций α_0 и β_0 на L), чтобы после подстановки $\varphi(z)$ в (2) уравнения не содержали выражений вида $(r/(z+b))^k$ при $j=1$ и вида $(R/(z-a))^k$ при $j=2$, $k \neq 1$. Тогда, разложив содержащиеся в них функции β_n и α_n по степеням β и α и приравняв нулю в первом уравнении выражения при β^k и $r(z+b)$, а во втором — выражения при α^k и $R/(z-a)$, получим для указанных коэффициентов рекуррентные формулы. Сопоставляя в тех же уравнениях свободные члены, найдем постоянные C_1 и C_2 .

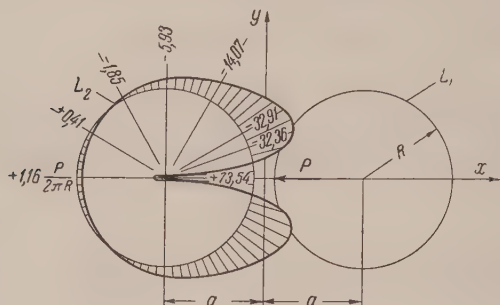


Рис. 2

Для нагрузок, распределенных на отдельных участках и сосредоточенных, решение принципиально не меняется. В этом

случае необходимо в (1) ввести замену $\varphi(z) = \varphi_1(z) + \varphi^*(z)$ и $\psi(z) = \psi_1(z) + \psi^*(z)$, где $\varphi^*(z)$ и $\psi^*(z)$ — нулевое или сумма нулевого и первого приближений по Шварцу соответственно для случаев, когда такого рода нагрузки приложены к одному или обоим контурам.

Пусть $r=R$ и в точке $t=a-R$ контура L_1 приложена сосредоточенная сжимающая сила P (рис. 2). С учетом нулевого приближения по Шварцу вместо (1) получим

$$\overline{\varphi_1(t)} + \overline{t} \varphi_1'(t) + \psi_1(t) = \overline{f_j^*(t)} + C_j^* \quad \text{на } L_j \quad (j=1, 2), \quad (5)$$

причем $f_1^*(t) = 0$ и

$$\begin{aligned} \overline{f_2^*(t)} = & \frac{P}{2\pi} \left(-\ln \frac{a'_0 - (t+a)}{t+a} \frac{2a-R}{t-a+R} + \frac{R}{t-a} + \right. \\ & \left. + \frac{2a-R-a'_0}{t-a+R} + \mu'_0 \frac{R}{t+a} \right), \quad a'_0 = R\mu'_0, \quad \mu'_0 = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}. \end{aligned} \quad (6)$$

Функции α_n и β_n ($n=0, 1, \dots$) имеют вид

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{a_n}{a_n + (z-a)}, \quad \beta_n = \frac{a_n}{a_n - (z+a)}, \quad a_n = R\mu_n, \\ \mu_n &= \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon\mu_{n-1}}, \quad \mu_0 = \varepsilon, \quad \xi_n = \frac{2a-a_n}{a_n}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{c}{c + (z-a)}, \quad \beta = \frac{c}{c - (z+a)}, \quad c = R\mu, \quad \mu = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon\mu} < 1, \quad \xi = \frac{2a-c}{c}.$$

Положим в (3) $\alpha_0^* = 0$ и

$$\beta_0^* = -\frac{\mu_0'^{-1}}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{R}{\bar{t}-a+R} \frac{dt}{t-z}. \quad (8)$$

Полученные из остальных формул (3) выражения для α_n и β_n по виду совпадают с α_n и β_n , а предельные их значения также равны соответственно α и β . Условимся постоянным, относящимся к функциям α_n^* и β_n , приписывать знак '.

Далее имеем

$$\alpha_n^k = \lambda_n^k \sum_{k_1=k}^{\infty} C_{-k}^{k_1-k} \gamma_n^{k_1-k} \alpha^{k_1}, \ln \frac{a'_n + (z-a)}{a_m + (z-a)} = - \sum_{k \neq 1}^{\infty} \frac{1}{k} (\gamma_n^k - \gamma_m^k) \alpha^k \text{ вне } L_1; \quad (9)$$

$$\beta_n^k = \lambda_n^k \sum_{k_1=k}^{\infty} C_{-k}^{k_1-k} \gamma_n^{k_1-k} \beta^{k_1}, \ln \frac{a'_n - (z+a)}{a_m - (z+a)} = - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} (\gamma_n^k - \gamma_m^k) \beta^k \text{ вне } L_2;$$

$$\lambda_n = \mu_n / \mu, \quad \gamma_n = 1 - \lambda_n \quad (k=1, 2, \dots; m, n=0, 1, \dots).$$

Заменив в первых равенствах (9) μ_n , λ_n и γ_n соответственно на μ'_n , λ'_n и γ'_n , получим аналогичные разложения для α_n^* и β_n^* .

Функцию $\varphi_1(z)$ будем искать в виде

$$\varphi_1(z) = \frac{P}{2\pi} \left(a_{01} \alpha_0 + b_{01} \beta_0 + \ln \frac{a'_1 + (z-a)}{a_0 + (z-a)} \frac{a'_0 - (z+a)}{z+a} - \right. \\ \left. - \varepsilon^2 \alpha_0^2 + (1 - \mu_0'^2) \beta_0^* + \sum_{k=1}^s (A_k \alpha^k + B_k \beta^k) \right). \quad (10)$$

Функциональные уравнения (2) после подстановки в них (6), (9) и (10) и сопоставления в обеих частях этих уравнений выражений при β и α в одинаковых степенях соответственно при $j=1$ и $j=2$ приводят к рекуррентным формулам для коэффициентов A_k и B_k . Эти формулы с помощью обозначений

$$a'_{01} = a_{01} + b_{01}, \quad a''_{01} = a_{01} - b_{01}, \\ A'_k = A_k + B_k, \quad A''_k = A_k - B_k \quad (k=1, 2, \dots, s) \quad (11)$$

полезно записать в форме

$$\sum_{k_1=k}^s A'_{k_1} (C_{k_1}^k (1 - (-1)^{k_1+k} \xi^{-(k_1+k)}) - k_1 (\xi^{-k+1} - (-1)^{k_1+k} \xi^{-(k_1+1)})) = \\ = \xi^{-k} (\delta_k^+ + \Delta_k^+); \quad (12)$$

$$\sum_{k_1=k}^s A''_{k_1} (C_{k_1}^k (1 - (-1)^{k_1+k} \xi^{-(k_1+k)}) + k_1 (\xi^{-k+1} - (-1)^{k_1+k} \xi^{-(k_1+1)})) = \\ = \xi^{-k} (\delta_k^- + \Delta_k^-), \quad (13)$$

где введены обозначения

$$\delta_k^+ = a'_{01} (\lambda_0 (\varepsilon^{-2} (1 - \xi_0^{-2}) + \lambda_0 (1 - \xi_0^{-1}) \gamma_0^{-1} C_{-2}^{k-2}) \gamma_0^{k-1} + \xi_0^{-1} \lambda_1 \gamma_1^{k-1}); \quad (14)$$

$$\delta_k^- = - a''_{01} (\lambda_0 (\varepsilon^{-2} (1 - \xi_0^{-2}) + \lambda_0 (1 - \xi_0^{-1}) \gamma_0^{-1} C_{-2}^{k-2}) \gamma_0^{k-1} - \xi_0^{-1} \lambda_1 \gamma_1^{k-1}); \quad (15)$$

$$\Delta_k^{\pm} = \lambda'_0 (-1 + \mu_0'^{-1} \mu_2'^{-1} - \mu_1'^2 + \xi_0'^{-2} - \\ - (\mu_0'^{-1} - \mu_0') (1 - \mu_1') \lambda'_0 \gamma_0'^{-1} C_{-2}^{k-2}) \gamma_0'^{k-1} - \frac{1}{k} (\gamma_2^k - \gamma_1^k) +$$

$$\begin{aligned}
& + \varepsilon^2 \xi_0^{-2} (2 - \lambda_1 v_1^{-1} C_{-2}^{k-2}) \lambda_1 v_1^{k-1} + \{ \lambda_0 (1 - \xi_0^{-1} + 2 \xi_0^{-3} + 2 (1 - \xi_0^{-2}) \lambda_0 v_0^{-1} C_{-2}^{k-2} + \\
& + 2 \xi_0^{-1} \lambda_0^2 v_0^{-2} C_{-3}^{k-3}) v_0^{k-1} - \lambda'_1 (\mu_1'^{-1} (\mu'_0 - \mu'_2) + \\
& + (1 - \mu_0'^2) \xi_0'^{-1}) v_1^{k-1} + \frac{1}{k} (v_1^k - v_0^k) \} .
\end{aligned} \quad (16)$$

Сопоставляя в тех же уравнениях выражения при $R/(z+a)$ и $R/(z-a)$ соответственно при $j=1$ и $j=2$, а также свободные члены, получим

$$\begin{aligned}
& \varepsilon^{-1} a'_{01} (2 - \xi_0^{-2}) + \mu^{-1} \sum_{k=1}^s k A'_k (1 + (-1)^k \xi^{-(k+1)}) = \\
& = \varepsilon (4 + 2 \xi_0^{-3}) - \mu_1 + \mu'_1 + \mu'_2 - (\mu_0'^{-1} - \mu'_0) (1 - \xi_0'^{-2});
\end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
& \varepsilon^{-1} \xi_0^{-2} a''_{01} + \mu^{-1} \sum_{k=1}^s k A''_k (1 - (-1)^k \xi^{-(k+1)}) = \\
& = 1 - 2\varepsilon (1 + \xi_0^{-3}) - 3\mu'_0 + \mu_1 + \mu'_1 + \mu'_3 + (\mu_0'^{-1} - \mu'_0) \xi_0'^{-2};
\end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
C'_1 = C_1^* + C_2^* = a'_{01} (1 - \xi_0^{-1}) + \sum_{k=1}^s A'_k (1 + (-1)^k \xi^{-k}) - \\
- \varepsilon^2 (1 + \xi_0^{-2}) + (1 - \mu_0'^2) (1 - \xi_0'^{-1}) + \ln \frac{\mu_1}{\mu_2'};
\end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
C''_1 = C_1^* - C_2^* = a''_{01} (1 + \xi_0^{-1}) + \sum_{k=1}^s A''_k (1 - (-1)^k \xi^{-k}) - \\
- \varepsilon^2 (1 - \xi_0^{-2}) - (1 - \mu_0'^2) (1 + \xi_0'^{-1}) - \ln \frac{\mu_1}{\mu_2'}.
\end{aligned} \quad (20)$$

Коэффициенты A'_k ($k=s, s-1, \dots, 2$) и A''_k ($k=s, s-1, \dots, 1$) определяются из рекуррентных формул (12) и (13), причем первые из них содержат неизвестный пока коэффициент a'_{01} , а вторые a''_{01} . Коэффициент a'_{01} найдем из формулы (12) при $k=1$, а a''_{01} — из (18). После этого из формул (17), (19) и (20) последовательно найдем коэффициент A'_1 и постоянные C'_1 и C''_1 . Наконец, возвращаясь к формулам (11), (19) и (20), найдем коэффициенты A_k и B_k ($k=1, 2, \dots, s$), a_{01} и b_{01} , а также постоянные C_1^* и C_2^* .

На рис. 2 дана эпюра σ_θ (θ — полярный угол, отсчитываемый от полярной оси r' с началом в точке $z=-a$) в различных точках L_2 при $R/a = 0,9$ и $s=11$. Отметим, что краевое условие (5) на L_1 соблюдается здесь точно при любом фиксированном s , а на L_2 при выбранном s наибольшее отклонение от граничного условия не превышает 0,002%.

Полученные численные результаты можно распространить на пластинку конечной ширины, если ширина пластинки значительно превосходит диаметр отверстий.

В отличие от известных приемов решения аналогичных задач, данный прием приводит к быстро сходящимся процессам при любой близости границ и при любых нагрузках.

Поступило
25 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Мусхелишвили, Некоторые задачи теории упругости, 1935. ² Д. И. Шерман, Прикл. матем. и мех., в. 6 (1951).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Д. И. ШЕРМАН

ОБ ОДНОЙ ЗАДАЧЕ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ СО СМЕШАННЫМИ ОДНОРОДНЫМИ УСЛОВИЯМИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 26 XII 1956)

§ 1. Предположим, что упругая, изотропная и однородная среда заполняет расположенную в плоскости комплексного переменного $z = x + iy$ бесконечную и односвязную область S , ограниченную достаточно гладким замкнутым контуром L . За начало координат возьмем точку, принадлежащую области S . Обход контура, как обычно, условимся вести против движения часовой стрелки. Допустим, что на границе L заданы нормальная составляющая вектора смещения v_n и касательная составляющая вектора напряжений и требуется найти возникающие при этом в среде компоненты тензора напряжений и вектора смещения. Этой задачей мы уже занимались ранее для общего случая многосвязной области ⁽¹⁾; для нее была получена разрешимая единственным образом система интегральных уравнений Фредгольма. К сожалению, ядра этой системы найдены в форме некоторых квадратур и, вообще говоря, не могут быть выражены через элементарные либо известные абугированные функции; это обстоятельство, естественно, затрудняет практическое использование названной системы Фредгольма. В настоящей статье, ограничиваясь для простоты случаем односвязной области S , мы сведем рассматриваемую задачу к новой, гораздо более удобной, системе уравнений Фредгольма; ядра ее, как увидим ниже, непосредственно выражаются через элементарные функции. При помощи средств современной вычислительной техники сравнительно несложно провести численную интерпретацию подобной системы интегральных уравнений.

Задаваемые краевые значения величин v_n и T , в свою очередь, выражаются известным образом через две функции $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ комплексного переменного z регулярные в области S ⁽²⁾; к определению их по двум вещественным граничным условиям сводится решение задачи. Представляется целесообразным несколько изменить форму второго предельного равенства, связывающего значение T с указанными функциями. Именно, первое предельное равенство, выражающее v_n через те же функции $\varphi(z)$ и $\psi(z)$, продифференцируем по дуге s , отсчитываемой от некоторого фиксированного на L начала, и, умножив на удвоенный модуль сдвига μ , почленно сложим со вторым равенством. Затем положим в них $\varphi(z) = u(x, y) + iv(x, y)$, $\psi(z) = p(x, y) + iq(x, y)$, где u , v , p , q — гармонические соответственно сопряженные между собой функции. После этого предельные равенства примут вид:

$$\delta_1(s) \frac{\partial u}{\partial \xi} + \delta_2(s) \frac{\partial v}{\partial \xi} + \kappa (\dot{\eta} \mu - \dot{\xi} v) + \dot{\eta} p + \dot{\xi} q = f_1(s), \quad (1)$$

$$\gamma_1(s) \frac{\partial u}{\partial \xi} + \gamma_2(s) \frac{\partial v}{\partial \xi} + \kappa (\ddot{\eta} \mu - \ddot{\xi} v) + \ddot{\eta} p + \ddot{\xi} q = f_2(s). \quad (2)$$

Здесь смысл введенных обозначений таков: $t = \xi + i\eta$ аффикс точки, лежащей на кривой L ; κ — упругая постоянная; проставленные сверху над координатами одна или две точки означают однократное или двукратное дифференцирование по дуге s ; кроме того, коэффициенты $\delta_1, \dots, \gamma_2$ и свободные члены $f_1(s)$ и $f_2(s)$ — известные функции дуги, равные

$$\delta_1(s) = \xi \dot{\eta} - \eta \dot{\xi}, \quad \delta_2(s) = \xi \ddot{\xi} + \eta \dot{\eta}, \quad \gamma_1(s) = \xi \ddot{\eta} - \eta \ddot{\xi}, \quad (3)$$

$$\gamma_2(s) = \xi \ddot{\xi} + \eta \ddot{\eta} - (\kappa - 1), \quad f_1(s) = 2\mu v_n, \quad f_2(s) = 2\mu \frac{\partial v_n}{\partial s} + T.$$

Функции $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ будем искать в форме

$$\varphi(z) = \sum_{j=1}^2 \int_L \nu_j(s) G_j(t, z) dt, \quad \psi(z) = \sum_{j=1}^2 \int_L \nu_j(s) H_j(t, z) dt, \quad (4)$$

где $\nu_j(s)$ ($j=1, 2$) — вещественные плотности, подлежащие определению, и

$$G_1(t, z) = -\dot{t} \ddot{t} G_2(t, z), \quad G_2(t, z) = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} \left\{ -1 + \ln \left(1 - \frac{z}{t} \right) \right\},$$

$$H_1(t, z) = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} \left\{ [\dot{t} \ddot{t} + (\kappa-1) \dot{t}] \left(\frac{1}{t-z} - \frac{1}{t} \right) + \kappa \dot{t} \ddot{t} \ln \left(1 - \frac{z}{t} \right) \right\}, \quad (5)$$

$$H_2(t, z) = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} \left\{ \dot{t} \left(\frac{1}{t-z} - \frac{1}{t} \right) - \kappa \dot{t}^2 \ln \left(1 - \frac{z}{t} \right) \right\},$$

причем входящая сюда ветвь логарифма обращается в нуль в начале координат. Отметим, что по самому построению $\psi(0) = 0$. Из дальнейшего станет ясно, что две любые функции, регулярные в некоторой (конечной) односвязной области на самом деле представимы (одна из них с точностью до аддитивной постоянной) в виде интегралов (4), распространенных по контуру, ограничивающему область.

В функциях (4) и производной от первой из них перейдем к пределу, устремляя z к точке $t_0 = \xi_0 + i\eta_0$ контура L ; найденные согласно формулам Сохоцкого — Племели предельные значения этих функций подставим в крайние условия (1) и (2). Тогда после несколько длинных, но достаточно очевидных преобразований получим для определения неизвестных плотностей систему интегральных уравнений Фредгольма

$$\nu_j(s_0) + \sum_{n=1}^2 \int \nu_n(s) K_{nj}(s, s_0) ds = f_j(s_0) \quad (j=1, 2). \quad (6)$$

В ней ядра, как ясно из приведенной ниже формулы (7), являются непрерывными функциями аргументов s и s_0 ; для наглядности каждое из них разобьем на сумму трех слагаемых

$$K_{ej}(s, s_0) = P_{ej}(s, s_0) \frac{\partial \ln r_0}{\partial n} + Q_{ej}(s, s_0) \frac{\partial \ln r_0}{\partial s} + R_{ej}(s, s_0),$$

$$r_0 = \sqrt{(\xi - \xi_0)^2 + (\eta - \eta_0)^2},$$

где n — нормаль к L , направленная во вне S , и введены обозначения ($Q_{nj}(s, s_0) = 0$ при $s = s_0$; нижний нулевой индекс приписывается функциям, зависящим от дуги s_0):

$$P_{11} = \frac{1}{\pi} (\xi \dot{\xi}_0 + \eta \dot{\eta}_0) + (\xi \ddot{\eta} - \eta \ddot{\xi}) Q_{21}, \quad R_{11} = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} (\kappa R_{11}^{(1)} + R_{11}^{(2)}),$$

$$Q_{11} = \frac{1}{\pi} (\xi \dot{\eta}_0 - \xi_0 \dot{\eta}) - (\xi \ddot{\eta} - \eta \ddot{\xi}) P_{21}, \quad R_{12} = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} (\kappa R_{12}^{(1)} + R_{12}^{(2)}),$$

$$P_{12} = \frac{1}{\pi} (\xi \ddot{\xi}_0 + \eta \ddot{\eta}_0) + (\xi \ddot{\eta} - \eta \ddot{\xi}) Q_{22}, \quad R_{21} = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} (\kappa R_{21}^{(1)} + R_{21}^{(2)}),$$

$$Q_{12} = \frac{1}{\pi} [\xi (\ddot{\eta}_0 - \ddot{\eta}) - \eta (\ddot{\xi}_0 - \ddot{\xi})] - (\xi \ddot{\eta} - \eta \ddot{\xi}) \left(P_{22} - \frac{1}{\pi} \right),$$

$$R_{22} = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} (\kappa R_{22}^{(1)} + R_{22}^{(2)}),$$

$$Q_{21} = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} [\dot{\eta}_0 (\xi - \xi_0) - \xi_0 (\eta - \eta_0)],$$

$$P_{21} = \frac{1}{\pi(\kappa-1)} [\dot{\xi}_0 (\xi - \xi_0) + \dot{\eta}_0 (\eta - \eta_0)],$$

$$P_{22} = \frac{1}{\pi} \left\{ 1 + \frac{1}{\kappa - 1} [\ddot{\xi}_0 (\xi - \xi_0) + \ddot{\eta}_0 (\eta - \eta_0)] \right\},$$

$$Q_{22} = \frac{1}{\pi(\kappa - 1)} [\ddot{\eta}_0 (\xi - \xi_0) - \ddot{\xi}_0 (\eta - \eta_0)],$$

$$R_{11}^{(1)} = \left\{ -(\dot{\xi}_0 \ddot{\eta} - \dot{\eta}_0 \ddot{\xi}) + 2(\dot{\xi}_0 \ddot{\xi} + \dot{\eta}_0 \ddot{\eta}) \left(\arctg \frac{\eta - \eta_0}{\xi - \xi_0} - \arctg \frac{\eta}{\xi} \right) \right\}, \quad (7)$$

$$R_{12}^{(1)} = (\ddot{\xi} \ddot{\eta}_0 - \ddot{\xi}_0 \ddot{\eta}) + 2(\ddot{\xi}_0 \ddot{\xi} + \ddot{\eta}_0 \ddot{\eta}) \left(\arctg \frac{\eta - \eta_0}{\xi - \xi_0} - \arctg \frac{\eta}{\xi} \right),$$

$$R_{21}^{(1)} = \left\{ (\dot{\xi}_0 \ddot{\eta} - \dot{\xi} \ddot{\eta}_0) - 2(\dot{\xi}_0 \ddot{\xi} + \dot{\eta}_0 \ddot{\eta}) \left(\arctg \frac{\eta - \eta_0}{\xi - \xi_0} - \arctg \frac{\eta}{\xi} \right) \right\},$$

$$R_{22}^{(1)} = - \left\{ (\dot{\xi} \ddot{\eta}_0 - \dot{\eta} \ddot{\xi}_0) + 2(\dot{\xi} \ddot{\xi}_0 + \dot{\eta} \ddot{\eta}_0) \left(\arctg \frac{\eta - \eta_0}{\xi - \xi_0} - \arctg \frac{\eta}{\xi} \right) \right\},$$

$$R_{11}^{(2)} = \frac{1}{\rho^2} \{ (\kappa - 1)(\dot{\xi}_0 \ddot{\eta} - \dot{\eta}_0 \ddot{\xi}) + (\dot{\xi} \ddot{\eta} - \dot{\eta} \ddot{\xi}) [\ddot{\xi}_0 a(s) - \ddot{\eta}_0 b(s)] \},$$

$$R_{12}^{(2)} = \frac{1}{\rho^2} \{ (\kappa - 1)(\ddot{\xi}_0 \ddot{\eta} - \ddot{\xi} \ddot{\eta}_0) + (\dot{\xi} \ddot{\eta} - \dot{\eta} \ddot{\xi}) [\ddot{\xi}_0 a(s) - \ddot{\eta}_0 b(s)] \},$$

$$R_{21}^{(2)} = - \frac{1}{\rho^2} [\dot{\xi}_0 b(s) + \dot{\eta}_0 a(s)], \quad R_{22}^{(2)} = - \frac{1}{\rho^2} [\ddot{\xi}_0 b(s) + \ddot{\eta}_0 a(s)],$$

$$a(s) = (\xi^2 - \eta^2) \dot{\xi} + 2\xi \eta \dot{\eta}, \quad b(s) = (\xi^2 - \eta^2) \dot{\eta} - 2\xi \eta \dot{\xi}, \quad \rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2}.$$

Нетрудно заметить, что система (6) остается фредгольмовой, если в одной из формул (4) опустить под знаком интеграла слагаемые, содержащие логарифмический множитель. Однако дело в том, что наличие их позволяет весьма просто изучить свойства системы (6). Наоборот, отсутствие таковых, по-видимому, сказывается неблагоприятно на внутренней структуре системы, ее исследование становится довольно затруднительным; по крайней мере, нам не удалось провести его в последнем случае. Упомянутые дополнительные слагаемые выбирались преимущественно с целью получить легко поддающийся исследованию и разрешимую систему Фредгольма*.

Между тем, как видно из (7), они вносят также упрощение в ядра системы, в которых при этом выпадают члены с логарифмическими особенностями. При устранении же названных слагаемых из выражения (4) для $\psi(z)$, помимо отмеченных принципиальных трудностей, в ядрах системы появятся члены, содержащие логарифм, что в известной мере усложнит численные расчеты.

§ 2. Займемся теперь доказательством разрешимости системы (6). Опустим, что однородная система ($f_1 = f_2 = 0$) имеет некоторое нетривиальное решение $v_1^{(0)}(s)$ и $v_2^{(0)}(s)$; отвечающие ему функции (4) обозначим $\psi_1^{(0)}(z)$ и $\psi_2^{(0)}(z)$. По теореме единственности всюду в области S имеем $\psi_1^{(0)}(z) = ikz + C$, $\psi_2^{(0)}(z) = 0$, где k — вещественная и $C = C_1 + iC_2$ — комплексная постоянные. Выписав для этого случая условие обращения в нуль на L нормальной составляющей вектора смещения и проинтегрировав по дуге s , придем к равенству $k(\xi^2 + \eta^2) + 2C_2\xi - 2C_1\eta = C_0$, где C_0 — вещественная постоянная. Предположим пока, что контур L не является окружностью; тогда из последнего равенства и затем из первой формулы (4) (положив в ней $z = 0$) последовательно найдем

$$k = C_1 = C_2 = C_0 = 0, \quad \int_L [\dot{v}_1^{(0)}(s) \dot{t} \ddot{t} - \dot{v}_2^{(0)}(s)] dt = 0. \quad (8)$$

Принимая во внимание последнее из условий (8) и выполнив очевидные преобразования, будем иметь на контуре L

$$\begin{aligned} \dot{v}_1^{(0)}(s) \dot{t} \ddot{t} - \dot{v}_2^{(0)}(s) &= \omega'(t), \quad \omega = \omega_1 + i\omega_2, \quad \chi = \chi_1 + i\chi_2, \quad A = A_1 + iA_2, \\ -\kappa \overline{\omega(t)} + \dot{v}_1^{(0)}(s) [\bar{t} \dot{t} \ddot{t} + (\kappa - 1) \dot{t}] + \dot{v}_2^{(0)}(s) \bar{t} &= \chi(t) - A, \end{aligned} \quad (9)$$

* Представление (4), по крайней мере в существенной своей части (к ней мы не относим доминирующие слагаемые, входящие в $\psi(z)$), можно получить непосредственным применением метода, предложенного в статьях (3, 4).

где $\omega(z)$ и $\chi(z)$ — функции, регулярные вне L и равные нулю на бесконечности; A — функционал, зависящий от $v_1^{(0)}(s)$ и $v_2^{(0)}(s)$, его значение нетрудно выписать*. Умножим теперь второе из равенств (9) на \dot{t} и поделим в нем вещественную и мнимую части; в два полученных вещественных соотношения внесем выражения для $v_1^{(0)}(s)$ из первого равенства (9). После этого мы придем к формулам, тождественно совпадающим по виду с условиями (1) и (2); в них вместо функций u, v и p, q фигурируют соответственно ω_1, ω_2 и χ_1, χ_2 и, кроме того, $2\mu v_n = A_1 \eta + A_2 \xi$; $T = 0$. Таким образом, функции $\omega(z)$ и $\chi(z)$ дают решение задачи теории упругости для бесконечной области, внешней к S , при указанных специальных условиях на L ; для них соблюдается равенство

$$\int_L (v_n N + v_\tau T) ds = \frac{1}{2\mu} \int_L (A_1 X_n - A_2 Y_n) ds = 0,$$

где v_τ — касательная составляющая смещения, N — нормальное напряжение и X_n, Y_n — компоненты по осям декартовых координат действующих внешних сил; их главный вектор, в силу однозначности $\omega(z)$ и $\chi(z)$, равен нулю. Отсюда сразу вытекает, что функции $\omega(z)$ и $\chi(z)$ (по условиям исчезающие на бесконечности) тождественно равны нулю везде вне L . В свою очередь, это влечет за собой требуемые равенства ** $v_1^{(0)} = v_2^{(0)} = 0$, из них же следует, что $A_1 = A_2 = 0$. Итак, неоднородная система (6) всегда имеет единственное решение.

Можно построить слегка видоизмененную по сравнению с (6) и в то же время разрешимую (при любой правой части) систему интегральных уравнений для случая, когда контур L является окружностью. Чтобы добиться этого, достаточно к левой части граничного условия (2) присоединить элементарный оператор $S^{-1} \operatorname{Re} i \dot{t} \dot{\bar{t}} \operatorname{Im} \varphi'(0)$, беря функционал $\varphi'(0)$ из (4). Действительно, интеграл от компоненты напряжения T , взятый по длине окружности L , в данном случае выражает главный момент приложенных к границе внешних сил, и поэтому необходимо равен нулю. Вследствие этого любое решение новой системы неизменно обращает в нуль добавленный оператор и, следовательно, совпадает с решением прежней системы, подчиненной дополнительному условию $\operatorname{Im} \varphi'(0) = 0$. В остальном доказательство разрешимости протекает как выше. Впрочем, можно непосредственно показать, что система (6) разрешима и для окружности L , если только задаваемое касательное напряжение удовлетворяет упомянутому обязательному условию ***.

Институт механики
Академии наук СССР

Поступило
16 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. И. Шерман, Прикл. матем. и мех., 7, 413 (1943). ² Н. И. Muskhelishvili, Некоторые основные задачи математической теории упругости, М.—Л., 1949. ³ Д. И. Шерман, Изв. АН СССР, сер. матем., 9, 357 (1945). ⁴ Д. И. Шерман, Изв. АН СССР, сер. матем., 9, 363 (1945).

* Мы найдем A , умножив почленно обе части второй формулы (9) на $t^{-1} dt$ и проинтегрировав по контуру L .

** Разумеется, они остаются справедливыми и для контура, содержащего прямолинейные участки, надлежаще сопряженные со смежными дугами; на этих участках $\xi \ddot{\eta} - \dot{\eta} \ddot{\xi} = 0$, и поэтому из первой формулы (9) нельзя сразу извлечь равенство $v_1^{(0)}(s) = 0$ везде на L ; однако его можно установить из мнимой части предварительно умноженной на \dot{t} второй формулы (9).

*** Без ущерба для полноты исследования можно исключить из рассмотрения случай, когда область, занимаемая средой, является кругом, поскольку для этого случая существует довольно простое решение (в квадратурах); оно было в свое время найдено Н. И. Muskhelishvili (²).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. А. РЕГИРЕР

ДИФфуЗИЯ ВИХРЕВОГО СЛОЯ И ТЕПЛООБМЕН

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 18 XII 1956)

1. Рассмотрим автомодельную задачу о диффузии вихревого слоя и теплообмене в полупространстве $y \geq 0$, заполненном жидкостью, вязкость, теплопроводность и теплоемкость которой зависят от температуры.

В начальный момент жидкость покоится и имеет температуру $T = 0$. Плоскость $y = 0$ в начальный момент начинает двигаться в направлении с постоянной скоростью U , а ее температура мгновенно возрастает до $T = T_c$. При решении задачи нас будет особо интересовать вопрос о соотношении скоростей затухания начальных возмущений — теплового и нематического.

Считая, что давление во всем полупространстве есть функция только времени: $p = p(t)$, и полагая массовые силы отсутствующими, можем написать уравнения задачи в виде (1):

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\nu \frac{\partial v}{\partial y} \right); \quad (1)$$

$$\frac{\partial (cT)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{k}{\rho} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\nu}{J} \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2; \quad (2)$$

$$\nu = \nu_c \mu(T), \quad k = k_c \kappa(T), \quad c = c_c \gamma(T), \quad (3)$$

где $\mu(T)$, $\kappa(T)$ и $\gamma(T)$ — безразмерные функции.

Из системы (1) — (3) необходимо найти $v(y, t)$, $T(y, t)$, $\nu(y, t)$, $k(y, t)$, $c(y, t)$, удовлетворяющие условиям:

$$\begin{aligned} t = 0: \quad & v = 0, \quad T = 0, \quad \nu = \nu_n, \quad k = k_n, \quad c = c_n; \\ t > 0, \quad y = 0: \quad & v = U, \quad T = T_c, \quad \nu = \nu_c, \quad k = k_c, \quad c = c_c. \end{aligned} \quad (4)$$

Постановка задачи приводит к выводу, что искомые функции представляются через переменные t , y и постоянные T_c , U , ν_c , ν_n , Jk_c , Jk_n , Jc_c , ρ , α_i (α_i — постоянные, входящие в уравнения связи (3), причем одна из этих констант имеет размерность температуры, а остальные безразмерные).

Единственная независимая переменная безразмерная комбинация, которая может быть составлена из этих параметров, есть величина типа $y/\sqrt{2\nu_c t}$. Отсюда $v = U - u(r, A_i)$, $T = T_c \theta(r, A_i)$, $\nu = \nu_c \mu(r, A_i)$, $k = k_c \kappa(r, A_i)$, $c = c_c \gamma(r, A_i)$, где A_i — постоянные безразмерные параметры, образованные из определяющих параметров задачи. Обозначая $\nu_c \rho c_c / k_c$ и $\Pi = \nu_c \rho U^2 / Jk_c T_c$ и переводя систему (1) — (4) в безраз-

мерную форму, получаем:

$$\frac{d}{dr} \left(\mu \frac{du}{dr} \right) + r \frac{du}{dr} = 0; \quad (5)$$

$$\frac{d}{dr} \left(\kappa \frac{d\theta}{dr} \right) + P_c r \frac{d}{dr} (\gamma \theta) + \Pi \mu \left(\frac{du}{dr} \right)^2 = 0, \quad (6)$$

$$\mu = \mu(\theta), \quad \kappa = \kappa(\theta), \quad \gamma = \gamma(\theta); \quad (7)$$

$$u(0) = 1, \quad u(\infty) = 0; \quad (8)$$

$$\theta(0) = 1, \quad \theta(\infty) = 0. \quad (9)$$

Таким образом, задача сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений и может быть решена численно с помощью дифференциального анализатора. В этом смысле задача допускает точное решение. Система (5) — (9) разрешается в квадратурах для случая постоянных физических параметров жидкости $\mu = \kappa = \gamma = 1$. Последовательное интегрирование уравнений (5) и (6) с учетом (8) и (9) дает

$$u = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{2}} \right), \quad (10)$$

$$\theta = 1 - \operatorname{erf} \left(r \sqrt{\frac{P_c}{\pi}} \right) + \frac{4\Pi}{\pi} \left\{ J(P_c, \infty) \operatorname{erf} \left(r \sqrt{\frac{P_c}{2}} \right) - J(P_c, r) \right\}, \quad (11)$$

где

$$J(P_c, r) = \int_0^r \exp \left(-\frac{P_c \xi^2}{2} \right) \left\{ \int_0^\xi \exp \left[\left(\frac{P_c}{2} - 1 \right) \xi^2 \right] d\xi \right\} d\xi. \quad (12)$$

Интеграл $J(P_c, \infty)$ вычисляется методом дифференцирования по параметру в конечном виде:

$$J(P_c, \infty) = \frac{1}{2} \frac{\ln [\sqrt{P_c(P_c - 2)} + P_c - 1]}{\sqrt{P_c(P_c - 2)}}. \quad (13)$$

Формула (13) справедлива для любых значений P_c , однако при $0 < P_c \leq 2$ ее удобнее использовать в виде

$$J(P_c, \infty) = \frac{1}{2} \frac{\operatorname{arc} \operatorname{tg} [\sqrt{P_c(2 - P_c)} / (P_c - 1)]}{\sqrt{P_c(2 - P_c)}}, \quad (14)$$

причем $J(0, \infty) = \infty$, $J(1, \infty) = \pi/4$, $J(2, \infty) = 1/2$ и $J(P_c, \infty)$ — монотонно убывающая функция.

2. Рассмотрим теперь поведение функций $u(r)$ и $\theta(r)$ в области больших значений времени t (при конечном $y > 0$), что соответствует весьма малым значениям r .

Характер затухания начальных возмущений температуры и скорости определяется отношением $N = \left| \frac{1 - \theta}{1 - u} \right|$ при малых r :

$$N = \lim_{r \rightarrow 0} \left| \frac{1 - \theta}{1 - u} \right| = \lim_{r \rightarrow 0} \left| \frac{\theta'}{u'} \right| = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \frac{\partial \theta / \partial t}{\partial u / \partial t} \right| = \sqrt{P_c} \left| \frac{4\Pi}{\pi} J(P_c, \infty) - 1 \right|. \quad (15)$$

Если $N > 1$, то температурные возмущения, вызванные совместным действием начального изменения температуры плоскости $y = 0$ и диссипацией энергии, затухают быстрее, нежели возмущения скорости. Если $N < 1$, то наблюдается обратное явление.

Поведение функции $N(P_c, \Pi)$ (15) представлено семейством кривых на рис. 1 (сплошные кривые). Анализ формул (13), (14) и (15) позволяет сделать следующие выводы: а) при отсутствии диссипации энергии затухание температурного возмущения определяется полностью числом Прандтля P_c , причем $N \geq 1$ при $P_c \geq 1$; б) при наличии диссипации существуют течения обоих типов: $N > 1$ и $N < 1$.

Все множество значений P_c и Π делится на два класса кривой $N(P_c, \Pi) = 1$ в плоскости (P_c, Π) (см. рис. 2).

Отметим, что в рассматриваемой задаче оба температурных возмущения направлены в сторону повышения температуры. Можно, однако, поставить задачу иначе, положив $\theta(0) = 0$, $\theta(\infty) = 1$, так что охлаждение всей жидкости, вызванное начальным падением температуры плоскости $y = 0$,

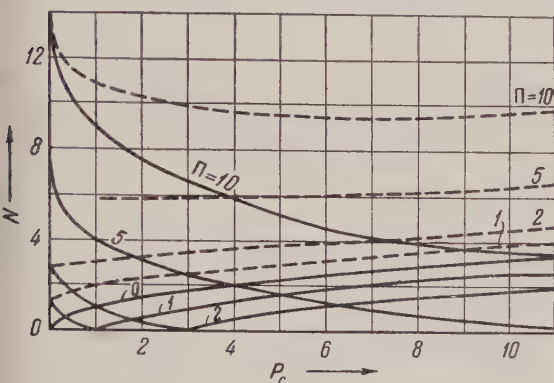


Рис. 1

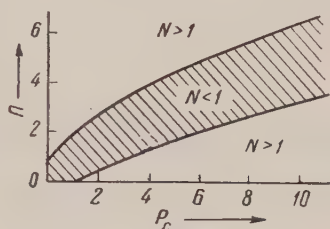


Рис. 2

ведет до какой-то степени затруднено диссипативным разогревом. Для другого случая N определяется формулой

$$N = \lim_{r \rightarrow 0} \left| \frac{\theta}{1-u} \right| = \sqrt{P_c} \left| \frac{4\Pi}{\pi} J(P_c, \infty) + 1 \right|, \quad (16)$$

которая, как и следовало ожидать, дает большие значения N , чем формула (15). Для сравнения на рис. 1 штриховыми линиями нанесены кривые $N(P_c, \Pi)$ по (16).

3. В случае переменной вязкости $\mu = \mu(\theta)$, вообще говоря, можно получить приближенные оценки для параметра N , пользуясь тем, что μ ограничено сверху и снизу: $m \leq \mu \leq M$. При этом одна из границ получается непосредственно из условий (9): если $\mu'(\theta) < 0$, то $\mu \geq \mu_{\theta=0} = m$; если $\mu'(\theta) > 0$, то $\mu \leq \mu'_{\theta=0} = M$. Вторая граница для μ может быть представлена приближенно через первую и числа P_c, Π .

Полагая $\mu(r)$ известной функцией, находим решения системы (5) — (9) и $\kappa = \gamma = 1$. Для числа N получаем формулу

$$N = \mu_{r=0} |A| \int_0^\infty \frac{1}{\mu} \exp\left(-\int_0^r \frac{\xi}{\mu} d\xi\right) dr, \quad (17)$$

где

$$A = \frac{\Pi \int_0^\infty \exp\left(-\frac{P_c r^2}{2}\right) \left[\int_0^r \frac{1}{\mu} \exp\left(-\frac{P_c \xi^2}{2} - 2 \int_0^\xi \frac{\xi}{\mu} d\xi\right) d\xi \right] dr}{\left[\int_0^\infty \frac{1}{\mu} \exp\left(-\int_0^r \frac{\xi}{\mu} d\xi\right) dr \right]^2} - 1. \quad (18)$$

Распределение температуры описывается уравнением

$$\theta = 1 + A \operatorname{erf} \left(r \sqrt{\frac{P_c}{2}} \right) - \frac{\Pi \int_0^r \exp \left(-\frac{P_c \zeta^2}{2} \right) \left[\int_0^\zeta \frac{1}{\mu} \exp \left(\frac{P_c \xi^2}{2} - 2 \int_0^\xi \frac{\varepsilon}{\mu} d\varepsilon \right) d\xi \right] d\zeta}{\left[\int_0^\infty \frac{1}{\mu} \exp \left(-\int_0^r \frac{\zeta}{\mu} d\zeta \right) dr \right]^2}. \quad (19)$$

Если $A < 0$, то $\theta'(0) < 0$ и $\theta \leq 1$, так что второй границей для является $\mu_{\theta=1}$. Если $A > 0$, то $\theta'(0) > 0$ и $\theta \leq 1 + A$. Из формулы (17) для каждого из этих случаев можно получить неравенство вида

$$f(m, M, P_c, \Pi) \leq N \leq F(m, M, P_c, \Pi), \quad (20)$$

причем во втором случае его необходимо рассматривать совместно с неравенством $\theta \leq 1 + A$, которое должно быть усилено за счет введения чисел m, M вместо μ в A и $\theta(\mu)$, так что оно примет вид

$$\Phi(m, M, P_c, \Pi) \geq 0. \quad (21)$$

Аналогичные рассуждения можно провести для жидкости, теплопроводность которой переменна. Для этого достаточно ввести новую неизвестную функцию $Q = \int_0^\theta x d\theta$ и рассматривать $\mu = \mu(Q)$.

Поступило
31 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Т а р г, Основные задачи теории ламинарных течений, М. — Л., 1951.

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН и Ю. Н. ВАСИЛЬЕВ

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ ЛИНИИ $K\beta$ -ГРУППЫ ТИТАНА В КАРБИДАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 25 XII 1956)

Вопрос о характере сил химического взаимодействия между атомами талла и металлоида в карбидах, нитридах и гидридах переходных элементов представляет большой интерес и на протяжении многих лет неоднократно привлекал внимание исследователей. Тем не менее он до сих пор относится к числу недостаточно выясненных.

Относительно природы химической связи между атомами в этих фазах⁽¹⁾ было высказано несколько предположений и для их обоснования привлекались экспериментальные данные, характеризующие магнитные, электрические, кристаллохимические и некоторые другие свойства рассматриваемой группы веществ. Уббелоде⁽⁴⁾ подверг этот вопрос подробному термодинамическому рассмотрению. Однако до недавнего времени почти полностью отсутствовали данные о рентгеновских спектрах атомов в этих соединениях тех изменениях, которые они претерпевают в твердых сплавах различного состава. Впервые более или менее систематическое исследование в этой области было выполнено совсем недавно⁽⁵⁾.

Несмотря на то, что некоторые из результатов исследования⁽⁵⁾ (относясь, например, к гидриду титана), имеют характер предварительного сообщения и требуют уточнения на химически более определенном материале методом флуоресценции, рассмотрение полученных данных в целом оставляет сомнения в том, что энергетическое положение и тонкая структура линий в рентгеновском спектре титана в окисле, карбидах, нитриде и гидриде претерпевают существенные поддающиеся надежному измерению изменения, которые при проведении более прецизионных и систематических исследований могут помочь решить вопрос о природе сил химической связи и состоянии атомов металла в этих соединениях с новой точки зрения.

Настоящая работа является первой в ряду исследований, посвященных рентгено-спектроскопическому изучению карбидов, нитридов и гидридов переходных металлов, которые проводятся в настоящее время группой исследователей в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР и рентгеновской лаборатории Одесского педагогического института им. К. Д. Ушинского.

Таблица 1

№ образца	Собщ, %	Ссвоб, %
1	23,7	3,65
2**	22,1	3,92
3	19,0	0,3
4*	18,8	0,1
5**	15,9	0,06
6	14,3	0,1
7**	12,4	0,04
8	8,8	0,18

Примечание. Сплав № 1 готовился из смеси карбида № 3 и сажи. Сплавы № 6 и 8 готовились из смеси карбида № 3 и титана.

* Зафиксирован азот в количестве $\sim 0,03\%$.

** Зафиксирован кислород в количестве $\sim 0,4\%$.

Исследовались эмиссионные линии $K\beta$ -группы рентгеновского спектра титана в серии специально изготовленных* сплавов системы Ti — C с содержанием металлоида от 9 до 24%. Маркировка и состав изучавшихся сплавов приведены в табл. 1.

Большая часть сплавов готовилась по общепринятой методике из смеси TiO_2 и сажи путем прокаливания при температуре 1800—2000° в атмосфере водорода. Три сплава были изготовлены на основе образца № 3, состав которого очень близок к составу, отвечающему формуле TiC . Изготовленные и проанализированные химически сплавы подвергались рентгено-структурному исследованию. Постоянные решетки сплавов сравнивались с литературными данными⁽⁶⁾, причем согласие оказалось хорошим.

В однофазной области наблюдалось линейное возрастание периода решетки карбидов (в интервале от 4,28 до 4,32 Å) по мере приближения содержания углерода в них к 20% и постоянство этой величины для сплавов с большим содержанием металлоида. Металлический титан в сплавах обнаружен не был.

Работа проведена на фокусирующем вакуумном спектрографе РСД-⁽⁷⁾ с изогнутым кристаллом кварца в качестве анализатора. Радиус кривизны кристалла 1 м. Отражающая плоскость (10 $\bar{1}$ 0). Отшлифованный по Иогансону⁽⁸⁾ кристалл размером 10×50 мм изгибался в специальном кристаллодержателе на четырех точках⁽⁹⁾.

Спектры титана фотографировались во втором порядке отражения на пленке, расположенной перпендикулярно направлению пучка рентгеновских лучей. Линейная дисперсия спектрографа в рассматриваемой области спектра 5,7 X/мм. Для определения положения $K\beta_1$ - и $K\beta_5$ -линий в спектрах

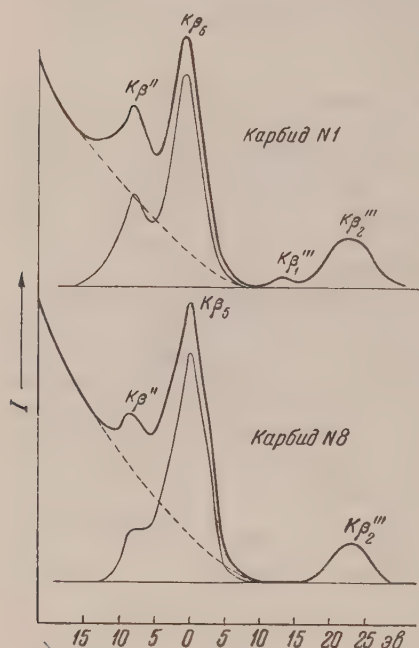


Рис. 1. Линии $K\beta$ -группы рентгеновского спектра титана в карбиде № 1 с максимальным содержанием С и в карбиде № 8 — с минимальным

титана в качестве референц-линий использовались $K\alpha_{1,2}$ -линии ванадия. Положение $K\beta''$ -, $K\beta_1'''$ - и $K\beta_2'''$ -линий измерялось по отношению к линии $K\beta_1'$. Исследуемое вещество помещали на медный анод мощной разборной рентгеновской трубки. Режим работы трубки: 12 кв и 55 ма. Каждая из спектрограм фотометрировалась на микрофотометре МФ-2 в трех местах по высоте линии и полученные результаты измерений усреднялись. От каждого сплава было получено не менее трех спектров, причем воспроизводимость результатов оказалась вполне удовлетворительной.

На рис. 1 изображены для примера два спектра, содержащих $K\beta_5$ -, $K\beta''$ -, $K\beta_1'$ и $K\beta_2'''$ -линии титана в сплавах с максимальным (карбид № 1) и минимальным (карбид № 3⁽⁶⁾) содержанием углерода. Положение $K\beta_1$ -, $K\beta_5$ -, $K\beta''$ -, $K\beta_1'''$ и $K\beta_2'''$ -линий в спектрах титана, приведенных на рис. 1, и в сплавах с промежуточным содержанием углерода в пределах точности измерений ($\pm 0,2$ э) остается неизменным. Изменение претерпевает лишь относительная интенсивность этих линий и, в первую очередь, отношение интенсивности макс

* Авторы пользуются случаем выразить глубокую признательность Е. А. Щетилю за помощь при изготовлении сплавов.

ума линии $K\beta''$ к максимуму линии $K\beta_5$. Представление об изменении величины отношения $IK\beta''/IK\beta_5$ в зависимости от процентного содержания в сплаве углерода дает кривая 1 рис. 2. Кривая 2 показывает как изменяется интегральная интенсивность суммарной $\beta'' - K\beta_5$ -полосы по сравнению с интенсивностью линии $K\beta_2'''$, условно выбранной в каждой из спектрограмм в качестве внутреннего стандарта интенсивности (5). Полуширина $K\beta_5$ -линии остается постоянной для сплавов с большим содержанием углерода и имеет тенденцию к увеличению в спектрах титана малоуглеродистых карбидов. Интенсивность $K\beta_2'''$ -линии в среднем составляет около 25% интенсивности линии $K\beta_5$. Интенсивность $K\beta_1'''$ -линии в среднем в $5 (\pm 0,8)$ раз меньше интенсивности $K\beta_2'''$ -линии и имеет тенденцию уменьшению по мере убывания содержания углерода в сплаве. На некоторых спектрах титана в этих сплавах линия $K\beta_1'''$ вообще мало различима на общем фоне спектрограммы.

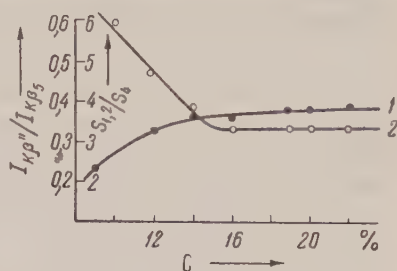


Рис. 2. Зависимость $IK\beta''/IK\beta_5$ (1) и относительной интенсивности $K\beta'' - K\beta_5$ рентгеновской эмиссионной полосы (2) титана в карбидах от содержания углерода в сплавах

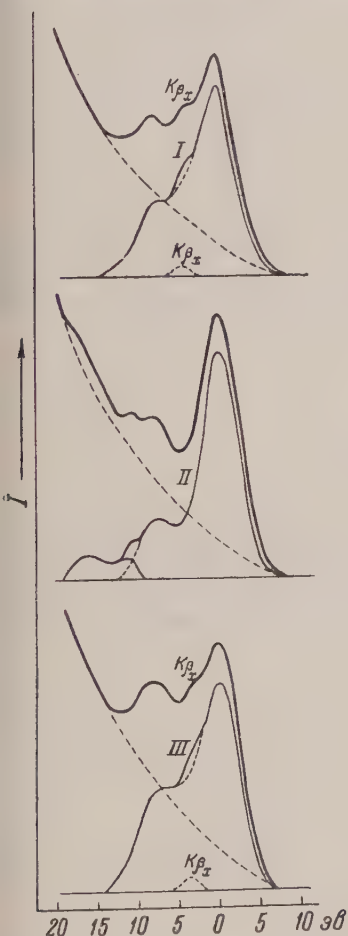


Рис. 3. К происхождению линии $K\beta_x$ в рентгеновском спектре титана в малоуглеродистых карбидах

Рассмотрение полученных экспериментальных данных позволяет сделать некоторые общие заключения.

1. Положение $K\beta_1$ - и $K\beta_5$ -линий в спектрах титана в карбидах с различным содержанием углерода от 9 до 20% остается неизменным. Это же относится и к коротковолновой границе $K\beta_5$ -линии.

2. Расстояние между максимумами $K\beta''$ - и $K\beta_5$ -линий в рентгеновских спектрах карбидов различного состава равно 7,9 эв. Эти две линии по существу образуют одну полосу испускания с двумя четко различимыми максимумами. В этом отношении этот спектр качественно отличается от спектра титана в его двуокиси, в котором $K\beta''$ -полоса удалена от $K\beta_5$ -линии титана на значительно большее расстояние (5) и, по-видимому, представляет самостоятельную линию.

3. По мере увеличения содержания углерода в карбидах возрастает относительная интенсивность $K\beta''$ -линии или длинноволнового максимума общей $K\beta'' - K\beta_5$ -полосы поглощения титана в сплаве. Темп этого возрастания заметно превышает увеличение относительной интенсивности $K\beta''$ -линии, которого можно было бы ожидать на основании данных об увеличении относительного содержания углерода в этих сплавах и предположения о неизменности вероятности соответствующего радиационного перехода в карбидах различного состава. Закономерное изменение величины вероятности рассматриваемого радиационного перехода в сплавах с различным содержанием углерода, с которым мы, по-видимому здесь имеем дело, в первую очередь

может быть обусловлено двумя причинами: различием межуатомных расстояний в сплавах разного состава и изменением степени перекрытия волновых функций атомов в этих соединениях. С этой точки зрения можно было бы объяснить также и зависимость интегральной интенсивности $K\beta'' - K\beta_5$ полосы испускания в спектре титана в карбидах от содержания в них углерода.

Для уточнения и проверки выводов о характере сил связи в сплавах которые можно было бы сделать на основании анализа полученного экспериментального материала, в настоящее время исследуются рентгеновские спектры поглощения тех же карбидов.

При изучении тонкой структуры эмиссионных спектров титана в некоторых малоуглеродистых карбидах (№ 7 и 8) были наблюдаемы некоторые усложнения, выразившиеся в появлении двух слабых дополнительных линий. Одна из них легко расшифровывалась как $K\beta''$ -линия титана в его двуокиси, которая, по-видимому, присутствовала в изучавшемся образце в качестве примеси. Происхождение другой линии ($K\beta_x$ на кривой I рис. 3) до конца выяснить не удалось. Ее появление не может быть объяснено присутствием в образце посторонних примесей*, а связано с какими-то процессами, протекающими в карбиде при высоких температурах ($\sim 1800^\circ$) и значительно ослабляющихся при более низких ($\sim 500^\circ$). В пользу такого заключения говорят результаты следующего опыта. Порошки TiO_2 и TiC , спектры титана в которых не содержали линии $K\beta_x$, были смешаны друг с другом в отношении 1 : 3. Часть смеси сразу же помещалась на анод рентгеновской трубки и рентгенографировалась, при этом она могла нагреваться до температуры не выше 500° . Полученная в этих условиях спектрограмма (рис. 3, III) представляла собой результат наложения спектров титана в обоих веществах и не содержала $K\beta_x$ -линии. Другая часть смеси перед исследованием прокаливалась в угольном стаканчике в течение одного часа при 1850° и давлении в 0,1 мм рт. ст. и лишь затем рентгенографировалась. Микрофотограмма полученного спектра приведена на рис. 3, III). Как видно, следы TiO_2 практически полностью исчезли, и кривая, на которой появилась $K\beta_x$ -линия, напоминает спектрограмму от малоуглеродистого карбида (рис. 3, I)

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
27 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Бернал, Металлофизика, пер. с англ., М., 1933. ² Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, 1947. ³ С. А. Немнонов, ЖТФ, 18, 246 (1948). ⁴ А. П. Уббелоде, Усп. хим., 7, 1692 (1933). ⁵ Э. Е. Вайнштейн, Ю. Н. Васильев, ДАН, 114, № 1 (1957). ⁶ Я. С. Уманский, С. С. Хидекель, ЖФХ, 15, № 9 (1941). ⁷ К. И. Нарбутт, Э. Е. Вайнштейн, А. Б. Гильварг, Л. М. Беляев, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 152 (1956). ⁸ T. Johanson, Zs. f. Phys., 82, 507 (1933). ⁹ А. Б. Гильварг, ДАН, 72, 489 (1950).

* В том числе и нитридов, $K\beta_5$ -линия которых располагается в более длинноволновой области спектра.

Л. Н. ГАЛКИН и П. П. ФЕОФИЛОВ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 I 1957)

До последнего времени было принято, что из всех соединений урана способностью люминесцировать обладают лишь соединения шестивалентного урана, в особенности соединения, в которых уран присутствует в виде иона уранила UO_2^{++} . Яркой зеленой люминесценции последнего посвящено большое число работ, изложенных в ряде монографий (¹⁻⁴). Отсутствие люминесценции соединений, в которых уран имеет валентность, отличную от 6, специально подчеркивалось (⁴). Однако поскольку электронная конфигурация актиноидов аналогична конфигурации элементов группы редких земель (лантаноидов) (см., например (⁵)), характерная люминесценция трехвалентных ионов которых хорошо известна, естественно ожидать, что трехвалентные ионы актиноидов также будут обнаруживать люминесценцию. Недавно была описана люминесценция ионов Am^{+++} (⁶), и Pu^{+++} (⁷), введенных в кристаллы LaCl_3 .

При исследовании искусственных монокристаллов флюорита CaF_2 , фтористого стронция SrF_2 и фтористого бария BaF_2 , содержащих около 0,1—3% урана и выращенных в сильно восстановительных условиях, нами была обнаружена интенсивная люминесценция, спектр которой расположен в инфракрасной области около 2,0—2,5 μ .

Исследованные монокристаллы выращивались из расплава в вакууме методом, разработанному И. В. Степановым (⁸). Для создания сильно восстановительных условий, необходимых для образования в кристаллах ионов урана с низшей валентностью, в исходную шихту (измельченные и подвергнутые специальной очистке кристаллы природного флюорита или специально синтезированные мелкокристаллические фтористые стронций и барий*) добавлялся графитовый порошок (в количестве около 10^{-3} г/г). Выраставшие на этом кристаллы оказывались интенсивно окрашенными в красный (CaF_2), анжево-красный (SrF_2) или оранжевый (BaF_2) цвет, обусловленный наличием сильных полос поглощения в видимой части спектра.

Спектр поглощения кристалла CaF_2 , содержащего уран и выращенного в восстановительных условиях, изображен на рис. 1. В области до 1,3 μ спектр измерен на спектрофотометре СФ-4; в интервале 0,9—1,9 μ — на инфракрасном спектрофотометре Н. Г. Ярославского (⁹); в более длинноволновой области — на спектрофотометре ИКС-11**. Как видно, спектр поглощения состоит из ряда полос, расположенных в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной частях спектра. Максимумы основных полос расположены при комнатной температуре около 2,22, 2,15, 1,84, 1,34, 1,23, 0,95, 0,89, 0,84, 0,71, 0,69, 0,64, 0,55, 0,51, 0,45, 0,34, 0,28 (жирным шрифтом отмечены наиболее интенсивные полосы). Аналогичный характер спектров поглощения кристаллов SrF_2 и BaF_2 , содержащих

* Синтезы осуществлены И. А. Синюковой и Э. Г. Черневской.

** Авторы благодарны Н. Г. Ярославскому, Е. М. Махову и А. Н. Александрову за измерения инфракрасных спектров поглощения. На начальных стадиях этой работы в них принимали участие К. П. Василевский и А. В. Шаблия.

ионы урана. У этих кристаллов, однако, группа интенсивных полос в сине-зеленой части спектра смещена (при сохранении числа и формы полос) в коротковолновую сторону на ~ 25 мμ у SrF_2 и на ~ 50 мμ у BaF_2 , что и определяет различия в окраске кристаллов.

При охлаждении до температуры жидкого воздуха в спектрах появляется большое число чрезвычайно узких линий, некоторые из которых имеют ширину порядка 1—3 Å.

Спектр люминесценции был исследован на установке, состоящей из зеркального монохроматора с дифракционной решеткой (300 штр/мм), приемника — охлаждаемого сернисто-свинцового фотосопротивления, усилителя

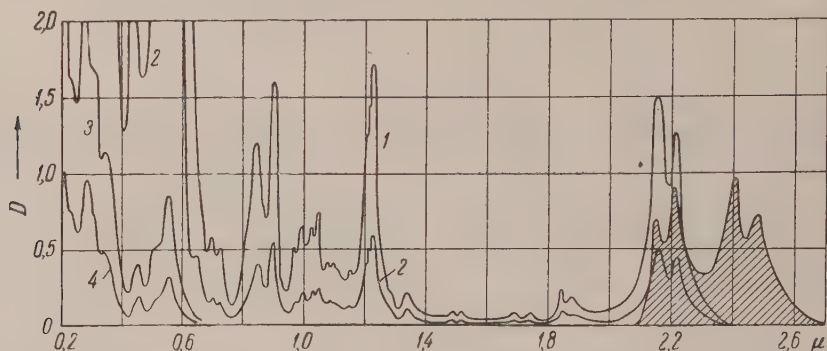


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции (заштрихован) монокристалла CaF_2 — 0,25% U. Толщина образцов: 1 — 30 мм; 2 — 10 мм; 3 — 1,5 мм; 4 — 0,5 мм. Комнатная температура

теля переменного тока и самописца ЭПП-09. В качестве источника возбуждения служила ртутная лампа СВД-250, свет которой пропускался через кювету с водой и теплозащитное стекло для устранения инфракрасной радиации. Модуляция возбуждающего света осуществлялась с помощью перфорированного диска.

Люминесценция кристаллов CaF_2 — U чрезвычайно интенсивна уже при комнатной температуре и состоит из ряда полос, расположенных в области 2,1—2,5 μ (рис. 1)*. При комнатной температуре наблюдаются четыре полосы с максимумами около 2,15; 2,21; 2,42; 2,49 μ. Положения двух наиболее коротковолновых полос в спектре люминесценции совпадают с точностью до погрешностей измерения с положением наиболее длинноволновых полос в спектре поглощения, т. е. здесь имеют место резонансные переходы.

Спектры люминесценции кристаллов SrF_2 — U и BaF_2 — U расположены в той же области, однако отличаются деталями структуры. Так, например узкие полосы в спектре охлажденных кристаллов BaF_2 наблюдаются около 2,18; 2,20; 2,29; 2,40 и 2,46 μ. Слабая зависимость спектра люминесценции от вещества, в котором находятся ионы урана, свидетельствует о слабом взаимодействии уровней, ответственных за длинноволновое поглощение и излучение, с окружающей средой. Напротив, более высоко расположенные уровни, соответствующие более коротковолновому (видимому) поглощению, сильно смещаются при изменении параметров кристаллической решетки, в которой находятся ионы.

Имеется ряд оснований предполагать, что обнаруженную нами люминесценцию следует приписать трехвалентным ионам U^{+++} : 1) наличие интенсивного поглощения с характерным полосатым спектром у соединений трехвалентного урана (10^{-14}); 2) равномерность распределения окраски по кристаллу, связанная, по-видимому, с близостью ионного радиуса U^{+++} с радиусами

* Изображенный на рис. 1 спектр люминесценции построен по регистрограммам без учета спектральной чувствительности установки, и кривые распределения интенсивности имеют лишь качественный характер.

ионов TR^{+++} , которые, как известно, легко образуют с CaF_2 смешанные кристаллы по типу изоморфного замещения ⁽¹⁵⁾; 3) недавнее обнаружение ионов U^{+++} в искусственных кристаллах CaF_2-U и SrF_2-U методом парамагнитного резонанса ⁽¹⁶⁾. Условия, в которых выращивались кристаллы, исследованные в последней работе, не указаны авторами, однако вряд ли они были более сильно восстановительными, чем те, в которых получались кристаллы, исследованные нами.

Ионы U^{+++} имеют электронную конфигурацию $[R_n] 5f^3$. Наблюдавшиеся нами спектры поглощения и люминесценции следует, по-видимому, связывать с запрещенными переходами в пределах оболочки $5f$, подобно тому как спектры ионов редких земель определяются переходами внутри оболочки $4f$. При этом переходы, определяющие длинноволновое поглощение и люминесценцию, следует отождествлять с переходами между уровнями $^4I_{5/2}$ (основное состояние) и $^4I_{11/2}$. По расчетам Иоргенсена ⁽¹⁴⁾ расстояние между этими уровнями составляет 41008 см^{-1} ($2,44\text{ }\mu$). Следующие интенсивные полосы поглощения ($1,23$ и $0,89\text{ }\mu$) могут быть предположительно отождествлены с переходами на уровни $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$. Относительно высокие значения вероятностей переходов, определяющие интенсивную окраску кристаллов кристаллы, содержащие аналог урана — неодим, бесцветны при той же концентрации активатора), характерны для ионов актиноидов ⁽⁵⁾.

Как известно, соединения трехвалентного урана крайне неустойчивы, что чрезвычайно осложняет исследование их оптических свойств. Ионы U^{+++} , образованные в кристаллической решетке MeF_2 , вполне устойчивы, что связано, по-видимому, с принудительной стабилизацией валентности этих ионов при изоморфном замещении ими ионов Me^{++} *. Высокая стабильность оптических свойств монокристаллов фторидов щелочноземельных металлов, активированных трехвалентными ионами урана, позволяет осуществить детальное исследование их спектрально-люминесцентных характеристик.

Выражаем искреннюю признательность И. В. Степанову и М. А. Васильвой, вырастившим исследованные монокристаллы. При исследовании спектров поглощения большую помощь оказала О. В. Соколова.

Поступило
8 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Nichols, H. Howes, Fluorescence of the Uranyl Salts, Washington, 1919.
- ² П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951. ³ В. Л. Левшин, Отолюминесценция жидких и твердых веществ, М. — Л., 1951. ⁴ G. H. Dieke, J. B. F. Duncanson, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, N. Y., 1949.
- ⁵ М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., 1953. ⁶ D. M. Gruen, J. G. Conway, R. D. McLaughlin, B. B. Cunningham, J. Chem. Phys., **24**, 115 (1956). ⁷ B. B. Cunningham, D. M. Gruen, J. G. Conway, R. D. McLaughlin, J. Chem. Phys., **24**, 1275 (1956). ⁸ И. В. Степанов, П. П. Феофилов, Докл. на Первом совещ. по росту кристаллов, М., 1956.
- ⁹ Н. Г. Ярославский, Вестн. ЛГУ, **3**, 55 (1950). ¹⁰ The Transuranium Elements. Nat. Bur. Stand., N. Y., 1449. ¹¹ R. Rohmer, R. Freymann, A. Chevet, P. Hapiot, Bull. Soc. Chim. France, № 5—6, 603 (1952). ¹² F. Ephraïm, M. Mezener, Helv. Chim. Acta, **16**, 1257 (1953). ¹³ S. Freed, K. M. Sancier, J. Chem. Phys., **22**, 928 (1954). ¹⁴ Chr. K. Jørgensen, Dan. Mat. Fys. Medd., **29**, № 11 (1955). ¹⁵ И. В. Степанов, П. П. Феофилов, ДАН, **108**, 615 (1956). ¹⁶ B. Vleaneu, P. M. Llewellyn, D. A. Jones, Proc. Phys. Soc., B **69**, 858 (1956).

* Компенсация избыточного положительного заряда при таком замещении может осуществляться рядом способов ⁽¹⁵⁾.

Член-корреспондент АН СССР О. А. АЛЕКИН и Л. В. БРАЖНИКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТОКУ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ТЕРРИТОРИИ СССР

Речной сток, осуществляя одну из важнейших фаз круговорота воды на земле, переносит громадные количества веществ как в виде взвесей и взвешиваемых наносов, так и в растворенном состоянии. Сток растворенных веществ в зависимости от происхождения переносимого материала подразделяется на сток органических и минеральных веществ. Последний, в свою очередь, делится на сток коллоидных и сток ионно-молекулярных веществ, или ионный сток.

Изучение ионного стока, составляющего основную часть стока растворенных веществ, имеет большое значение для познания эрозионных и аккумулятивных процессов, происходящих на земной поверхности, условий образования морских и озерных осадков, засоления почв, процессов выщелачивания пород и почв, карстообразования и других денудационных явлений.

Сведения о стоке растворенных веществ до последнего времени ограничивались ионным стоком отдельных речных бассейнов. В 1948—1949 гг. был рассчитан ионный сток крупнейших рек Советского Союза ⁽¹⁾, а в 1951 г. произведен расчет ионного стока со всей территории СССР ⁽²⁾. В последующие годы был опубликован еще ряд работ об ионном стоке некоторых речных бассейнов ⁽³⁻⁷⁾ и сделан первый ориентировочный подсчет выноса органических веществ для ряда крупных рек СССР ⁽⁸⁾.

Накопленные за последние годы новые материалы по гидрохимии рек позволяют произвести заново расчеты ионного стока. При этом были использованы данные по химическому составу воды и стоку рек, собранные сетью гидрологических станций Гидрометеорологической службы СССР до 1955 г., и различные литературные источники ^(1, 4, 6, 9, 10).

Среднемесячные многолетние величины содержания ионов для данной реки находились по графикам изменения концентраций ионов в течение года — по пункту, относящемуся, по возможности, к самому нижнему створу реки. Произведение найденных величин концентраций ионов на объем среднемесячного многолетнего стока дает среднемесячный ионный сток. Суммирование последнего получается годовой ионный сток.

Полнота собранного материала далеко не одинакова для отдельных рек: лучше всего освещены крупные реки, хуже средние и очень слабо малые. По рекам Европейской части СССР сведения о химическом составе воды гораздо полнее, чем по Азиатской части СССР. С малых бессточных бассейнов Казахстана и Средней Азии ионный сток можно было оценить очень ориентировочно в 10 млн. т. Ионный сток с малых водосборов морского побережья определен путем экстраполяции изолиний модулей стока, а концентрация по аналогии с известным составом воды соседних речных бассейнов со сходными физико-географическими условиями. Для данной работы было использовано около 10 000 результатов анализов воды по 550 рекам.

Общая величина ионного стока для всей территории СССР по новым подсчетам увеличилась с 317 млн. до 358,11 млн. т (без малых бессточных бассейнов) (табл. 1). Увеличение ионного стока было получено для всех морских бассейнов, кроме бассейна Тихого океана, где, по новым данным, вынос со-

ей оказался несколько меньше (на 7,49 млн. т). Эта разница возникла главным образом из-за более точного подсчета ионного стока р. Амур, сведений химическом составе воды которого прежде было очень мало.

Таблица 1

Ионный сток с территории СССР

Бассейн моря	Площадь, тыс. км²	Сток воды, км³	Ионный сток (в млн. т)							Показатель ионного сто- ка, т/км²·год
			Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺+K⁺	CO₃²⁻	SO₄²⁻	Cl⁻	Σ	
Северный Ледовитый океан										
Баренцева и Белого Арктического Лаптевых, Восточ- но-Сибирского, Чукотского	1000	345	5,94	1,30	1,53	9,54	5,10	1,72	25,13	25,1
	6100	1166	16,49	3,45	6,89	28,76	10,70	6,24	72,53	11,9
	4600	882	14,75	4,22	12,16	25,76	15,41	15,62	87,92	19,1
Всего . . .	11700	2393	37,18	8,97	20,58	64,06	31,21	23,58	185,58	15,9
Атлантический океан										
Балтийского Черного и Азов- ского	600	158	3,07	0,79	0,48	6,35	1,11	0,63	12,43	20,7
	1200	158	6,86	1,36	2,92	10,76	6,55	2,61	31,06	25,9
Всего . . .	1800	316	9,93	2,15	3,40	17,11	7,66	3,24	43,49	24,2
Тихий океан										
Курильско-Охо- тского и Японско- го	3200	850	6,60	1,74	2,92	12,91	4,94	2,12	31,23	9,8
Бессточные бассейны										
Каспийского Аральского и другие бессточные районы	2900	305	15,30	3,01	5,94	20,13	18,94	5,77	69,09	23,8
	445	56	5,27	1,00	3,54	5,56	9,23	4,12	28,72	64,5
	1500	48	—	—	—	—	—	—	(10)	
Всего . . .	4845	409	20,57	4,01	9,48	25,69	28,17	9,89	97,81 (107,81)	29,2 (22,3)
с территории СССР	21545	3968	74,28	16,87	36,38	119,77	71,98	38,83	358,11 (368,11)	17,9 (17,1)

Основная масса растворенных солей выносится в океан (70,7%). Наряду с этим, значительная часть солей (97,81±10 млн. т) выносится в громадный бессточный Арало-Каспийский бассейн и, аккумулируясь в нем, является причиной его засоления.

Наименьшее количество солей (31,23 млн. т) выносится с бассейна Тихого океана. Это объясняется физико-географическими условиями бассейна, влияющими на формирование химического состава поверхностных вод,

главным образом, значительным увлажнением местности, развитием хорошо промытых подзолистых почв, наличием вечной мерзлоты, затрудняющей грунтовое питание. Для этого же бассейна наблюдается и наименьшая величина показателя ионного стока ($9,8 \text{ т/км}^2 \text{ год}$).

Наибольшее количество солей выносится с обширных площадей водосбора Северного Ледовитого океана ($185,58 \text{ млн. т}$), составляющих основную часть территории СССР и обладающих к тому же высокими величинами модуля стока и наличием минерализующих воды пород в бассейнах отдельных рек (Северная Двина, Онега, Лена).

Наибольшее значение показателя ионного стока наблюдается в бассейне Аральского моря ($64,5 \text{ т/км}^2 \text{ год}$), что связано с интенсивно идущими в его бассейне процессами химической денудации, особенно резко выраженными в условиях горного рельефа.

Среднее значение показателя ионного стока для всей территории СССР равно $17,9 \text{ т/км}^2 \text{ год}$ (или $17,1 \text{ т/км}^2 \text{ год}$ с учетом малых бессточных бассейнов).

Подсчет величины стока растворенных веществ может быть произведен сейчас только весьма приблизительно, так как другие его составляющие, кроме ионного стока, изучены с количественной стороны крайне слабо. Ориентировочно для территории СССР их можно характеризовать следующими величинами (табл. 2).

Таблица 2

Сток растворенных веществ с территории СССР (млн. т)
(без ионного стока)

Вид стока	В океан	В бессточные малые бассейны	Всего
Сток органического вещества (считая содержание его по $20 \text{ мг/л}^{(8)}$)	71,2	8,18	79,38
Сток минеральных коллоидов SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и др. (считая содержание их в среднем в сумме 5 мг/л)	17,8	2,05	19,85
Сток микроэлементов (считая их суммарное содержание в среднем 1 мг/л)	3,56	0,41	3,97
Сток неорганических биогенных элементов (считая суммарное содержание в среднем $0,5 \text{ мг/л}$)	1,78	0,20	1,98
Всего . . .	94,34	10,84	105,18

Таким образом, величина стока растворенных веществ с территории СССР может быть примерно оценена: $358,11 + 10 + 105,18 = 473,29 \text{ млн. т в год}$, из них $354,64 \text{ млн. т}$ в океан и $118,65 \text{ млн. т}$ в бессточные области.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР
г. Новочеркасск

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. А. Алекин, Тр. Гос. гидрол. инст., в. 10 (64) (1948); в. 15 (69) (1949). ² О. А. Алекин, Тр. Гос. гидрол. инст., в. 33 (87) (1951). ³ Г. М. Куликов, Изв. АН Азерб. ССР, № 3 (1954). ⁴ А. М. Алмазов, Гидрохим. матер., 23 (1955). ⁵ Г. А. Максимова, ДАН, 93, № 4 (1955). ⁶ П. Ф. Бочкарев, Гидрохимия рек Восточной Сибири, Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Ростов, 1955. ⁷ В. Кадыров, В. Сагадакова, Тр. Инст. водн. хоз. и энергет., в. 3 (VI), Фрунзе, 1956. ⁸ Б. А. Скопинцев, Л. П. Крылова, ДАН, 105, № 4 (1955). ⁹ А. Д. Коненко, Тр. Инст. гидробиол. АН УССР, № 26 (1952). ¹⁰ Б. Д. Зайков, Тр. НИИ ГМС, сер. IV, в. 40, М.—Л., 1946.

О. Д. ДМИТРИЕВСКИЙ, В. Л. ЕРМОЛАЕВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

**ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ
ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ХЛОРОФИЛЛА
И АНАЛОГИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ***

Несмотря на большое значение, которое представляет знание длительности возбужденного светом состояния молекулы хлорофилла для изучения рвичных фотохимических процессов при фотосинтезе, до настоящего времени не было проведено измерений этого времени наиболее надежными ямыми методами⁽¹⁾. Время жизни τ возбужденных молекул хлорофилла олено Ф. Перреном⁽²⁾ и Ступпом и Куном⁽³⁾ с помощью измерений носительной степени поляризации флуоресценции в растворителях раз- чной вязкости. Полученные значения ($3 \cdot 10^{-8}$ и $1,5 \cdot 10^{-8}$ сек.), деленные известный квантовый выход (приблизительно 0,25) позволяют оценить рхний предел «естественного» времени жизни τ_0 хлорофилла в растворах. о последнее может быть определено также независимо из площади ($\int k_d$) инноволновой полосы поглощения⁽¹⁾; τ_0 , полученное последним методом, вно $8,2 \cdot 10^{-8}$ сек. для хлорофилла а и $8,9 \cdot 10^{-9}$ сек. для хлорофилла b- этаноловом растворе. Однако, несмотря на довольно хорошее совпадение ачений, полученных обоими методами, более надежными и точными явля- ся методы непосредственного наблюдения времени жизни по затуханию уоресценции исследуемых веществ.

Для определения τ мы применили прямые измерения затухания флуорес- нции с помощью фазового флуорометра А. М. Бонч-Бруевича, В. А. Мол- нова и В. И. Широкова, обладающего разрешающей силой по времени 10^{-11} сек.⁽⁴⁾ В качестве приемника излучения флуоресценции приме- лся отобранный из 10 штук лучший экземпляр фотоумножителя с оксид- -цезиевым катодом ФЭУ-22. Относительная ошибка в измерениях τ состав- ла около 10% для растворов и была значительно выше при измерениях с ологических объектами. Для проверки надежности измерений был допол- тельно использован фотоумножитель с сурьмяно-цезиевым катодом, сен- билизованным к красной области спектра, который обладал весьма малым мновым током и большой чувствительностью. Для растворов расхождения величинах τ , измеренных на обоих фотоумножителях, не превышали 20%, а биологических объектов расхождения были более значительными и до- агли 100%.

Возбуждение флуоресценции осуществлялось ртутной линией 436 мр, деляемой светофильтром I 436 из набора для выделения ртутных линий стеклом СЗС-2 толщиной 10 мм. Наблюдение осуществлялось через све- фильтр КС-10 толщиной 4 мм. Скрещенность в условиях опыта проверя- сь и всегда была удовлетворительной. Концентрация растворов не пре- шала 10^{-5} мол/л. Контрольные опыты показали, что реабсорбция и вто- чная флуоресценция в нашем случае не влияют заметно на величину меряемого τ .

Значения τ , полученные для растворов хлорофилла и родственных пиг- нтов в различных растворителях при $+20^\circ$, сведены в табл. 1.

* Доложено на Всесоюзном совещании по фотосинтезу 21 января 1957 г.

Как видно из табл. 1, измеренное нами время жизни возбужденного сингулетного состояния хлорофилла заметно отличается от значений, полученных косвенными методами из поляризации флуоресценции и интеграла полосы поглощения абсорбции.

Таблица 1

Время жизни возбужденного состояния пигментов в растворах по измерениям затухания флуоресценции (в $1 \cdot 10^{-9}$ сек.)*

Пигмент	Растворитель					
	этиловый эфир	этанол	ацетон	пиридин	гексан	толуол
Хлорофилл а	5,1	5,0	5,3	5,3	4,9	4,4
Хлорофилл b	3,0	3,4	4,3	4,7	4,4	4,5
Хлорофиллид а	5,1	5,2	—	—	—	—
Хлорофилл а + b	5,0	5,0	5,3	5,5	4,9	4,9
Метилхлорофиллид а + b	4,4	4,5	4,5	4,9	4,6	4,5
Этилхлорофиллид а + b	5,2	5,4	5,3	5,7	5,8	5,1
Феофитин а + b	5,3	5,7	5,8	5,7	5,3	5,6
Zn-феофитин а + b	3,1	3,1	2,9	3,2	—	3,3
Фикоэритрин	2,9**	—	—	—	—	—
Гематопорфирин	—	10,8	—	11,7	—	—
Mg-фталоцианин	8,6	7,6	7,2	8,1	6,5***	6,9
Zn-фталоцианин	4,6	4,4	3,0	—	3,9***	—
Фталоцианин без металла	—	—	—	—	6,7***	—

* Возбуждение линией 436 мμ; приемник ФЭУ-22. Для возбуждения растворов фталоцианинов применялись ртутные линии у 365 мμ.

** Раствор хромопротеида в воде.

*** Растворы в диоксане.

Время затухания флуоресценции пигментов мало зависит от растворителя. Оно приблизительно в два раза меньше для хлорофилла b по сравнению с а в соответствии с его меньшим квантовым выходом флуоресценции⁽⁶⁾. Для фталоцианинов длительность жизни несколько больше, чем для феофитинов соответствующих металлов. Более длительным временем затухания обладает гематопорфирин, интенсивность длинноволновой полосы поглощения которого заметно меньше, чем у хлорофилла и фталоцианинов. Интересно, что введение в пигмент вместо Mg атома Zn приблизительно в два раза сокращает время затухания его флуоресценции (ср. хлорофилл и феофитин Zn, фталоцианин Mg и Zn). Для хлорофилла и фталоцианина Mg отсутствует или мало тушение кислородом, так как откачка раствора в высоком вакууме не привела к заметному увеличению τ флуоресценции. В стеклообразных растворах при -180° в смеси этанола с эфиром наблюдалось увеличение времени жизни возбужденного состояния пигментов, достигающее для хлорофилла а 35% и для хлорофилла b 60%. Фталоцианины Mg и Zn дают увеличение τ на 30%, гематопорфирин — на 20%.

В табл. 2 собраны данные, полученные для времени затухания флуоресценции хлорофилла в природных средах. Величины τ в этих условиях в 3—8 раз короче, чем для молекулярных растворов (ср. табл. 1), что приблизительно соответствует хорошо известному поведению выхода флуоресценции⁽⁶⁾. Интересно отметить, что в живом листе τ зависит от интенсивности освещения, как это наблюдалось также в отношении квантового выхода флуоресценции.

Уменьшение τ , а также сокращение выхода флуоресценции в живом листе по-видимому в значительной степени обязано высокой концентрации пигментов в этих условиях. Эта последняя благоприятствует межмолекулярной миграции энергии и вызывает тушение люминесценции. Последние исследо-

ния деполяризации флуоресценции в гранах подтверждают эту точку зрения⁽⁶⁾. Однако не все тушение связано с концентрационными эффектами, что указывает увеличение τ при нарушении структуры хлоропластов кипячением (см. табл. 2).

Таблица 2

Сравнение времени жизни возбужденного состояния пигментов в живом листе, гомогенизированных хлоропластах и растворах (в $1 \cdot 10^{-9}$ сек.)*

Пигмент	Слабая интенсивн. возбужд.	Интенсивн. увеличена в 5 раз
Хлорофилл в <i>Elodea densa</i>	0,6	1,5
То же после кипячения	1,7	2,0
Хлорофилл в листе <i>Cyperus</i> sp.	1,0	1,5
То же после кипячения	2,1	2,0
Гомогенизированные хлоропласты из <i>Aspidistra elatior</i> , низкая концентрация	1,6	—
То же, в 10 раз увеличена концентрация	1,0	—
Хлорофилл а + b, эфирный раствор	5,1	5,1

* Возбуждение линией 436 мμ; приемник ФЭУ-22.

Мы приносим глубокую благодарность А. М. Бонч-Бруевичу, В. А. Молчанову и В. И. Широкову за любезно предоставленную возможность произвести измерения на их установке, а также Д. И. Сапожникову за изготовленные им препараты гомогенизированных хлоропластов и Г. А. Тищенко консультации при измерениях.

Поступило
31 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Rabinovitch, Photosynthesis (Interscience), **11**, 2, 1798 (1956). ² F. Perrin, Ann. Phys., **12**, 163, 261 (1929). ³ R. Stupp, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **24**, 2469 (1952). ⁴ А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Молчанов, В. И. Широков, В. АН СССР, сер. физ., **20**, 596 (1956). ⁵ P. Latimer, T. T. Bannister, E. Rabinovitch, Science, **124**, 585 (1956). ⁶ W. Arnold, E. S. Meek, Can. J. Biochem. et Biophys., **60**, 82 (1956).

Н. В. ЛУЧНИК

ВЛИЯНИЕ ГИБРИДИЗАЦИИ НА РАДИОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 5 III 1957)

В настоящее время известно уже значительное число средств, изменяющих радиочувствительность ^(1, 2). Однако большинство их вызывает только кратковременное повышение резистентности — не более чем на несколько дней. Было лишь показано ⁽³⁾, что мыши, подвергавшиеся в период внутриутробной жизни продолжительному слабому облучению, оказываются более резистентными к облучению смертельными дозами, чем не подвергавшиеся предварительному облучению.

До сих пор еще не вполне выяснен вопрос, насколько существенны в определении радиочувствительности генетические факторы. Большое значение их было показано для бактерий ⁽⁴⁾, но на млекопитающих специальные исследования не производились. Разные авторы называют в качестве летальных для мышей довольно сильно варьирующие дозы, но безоговорочно отнести эту разницу за счет генетических различий нельзя, так как она может объясняться и разницей в дозиметрии, и различными условиями облучения и влиянием сопутствующих факторов.

Для однозначного ответа на этот вопрос были поставлены специальные опыты на 144 мышах. Все животные были самцами двухмесячного возраста и примерно одинакового веса и принадлежали к шести разным штаммам

Таблица 1

Радиочувствительность мышей разных штаммов при облучении дозой 600 г γ -лучей Co^{60}

Штамм мышей	Средний вес, г	Общее число мышей	Число погибших мышей, %				
			к 20 дню	к 30 дню	к 40 дню	к 50 дню	к 60 дню
С-57	21,8	24	75,0	75,0	75,0	79,2	79,2
СС-57	21,1	24	54,2	62,5	66,7	70,8	75,0
Х	20,8	24	66,7	75,0	75,0	79,2	79,2
М	19,6	24	95,8	95,8	95,8	95,8	95,8
С	18,9	24	50,0	66,7	66,7	75,0	83,3
Н	24,1	24	20,8	37,5	58,3	58,3	62,5
$\chi^2_{[5]}$			31,49	21,07	10,14	10,98	10,96
P			$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,002	0,037	0,029	0,028

Два из них — С-57 (черные) и СС-57 (коричневые) были чистыми штаммами, часто применяемыми в экспериментальной онкологии. Генетическая характеристика остальных четырех штаммов неизвестна. Они были получены из разных хозяйств и долгое время разводились путем близкородственных скрещиваний, так что правильнее считать их разными лабораторными попу-

циями. Условно мы обозначаем их X, M, C и H. Все эти мыши являются гибридами. С момента рождения и до конца опыта животные находились в одинаковых условиях. Облучение производилось дозой 600 г γ-лучей Co^{60} и мощности дозы 10 г/мин. Методика облучения подробно описана раньше (5).

Результаты опытов, приведенные в табл. 1, показывают, что радиочувствительность мышей разных штаммов различна, причем эта разница статистически вполне достоверна и не ограничена каким-либо определенным сроком после облучения.

Поскольку описанные опыты показали значение генетических факторов в определении радиочувствительности млекопитающих, то было естественно попытаться использовать генетические методы для искусственного повышения резистентности к облучению. В настоящее время широко известно, что внутриродовые гибриды обладают повышенной жизнеспособностью, причем последнее выражение понимается в самом широком смысле: подобные гибриды быстрее растут, дольше живут, оказываются менее восприимчивыми к заболеваниям, отличаются большей продуктивностью. Это явление известно под названием гибридной силы, или гетерозиса, и ему посвящена обширная литература (6,7). Можно думать, что явление гетерозиса свойственно большинству представителей растительного и животного мира и сказывается на самых разнообразных сторонах их жизнедеятельности.

Интересно было выяснить, будет ли при гибридизации повышаться также резистентность к воздействию ионизирующими лучами. В дальнейших опытах были использованы мыши двух чистокровных линий С-57 и СС-57, а также их гибриды. Условия облучения были такими же, как и в описанных выше опытах, с той только разницей, что применялись разные дозы облучения. На рис. 1 изображены результаты опытов (на 120 животных) по облучению мышей двух линий и их гибридов дозой 600 г. Из этого рисунка видно, что мыши родительских штаммов дали примерно одинаковую смертность: к 20 дню погибло 72,5 и 66,3%. Гибридные животные при той же дозе облучения все остались живы. Статистическая обработка с помощью «точного способа Фишера» (8) показала полную достоверность разницы (при сравнении гибридов с мышами С-57 $P=0,00072$, а с мышами СС-57 $P=0,00074$). Эти опыты показали, что гибридные мыши действительно оказываются более резистентными к облучению.

Рис. 2. Зависимость смертности мышей С-57 (1), СС-57 (2) и их гибридов (3) от дозы облучения

Гибриды были поставлены опыты (на 224 мышах), в которых животных облучали разными дозами — от 500 до 900 г. Кривые зависимости смертности от дозы изображены на рис. 2, который показывает, что при всех дозах облучения смертность мышей С-57 и СС-57 примерно одинакова, а гибриды их погибают в значительно меньшем числе. Для количественной оценки этих результатов были определены значения $dl\ 50/20$ (доза, вызывающая

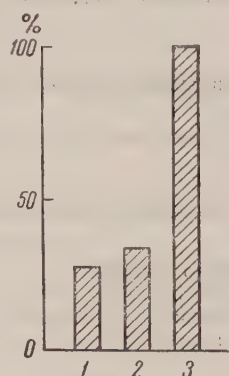
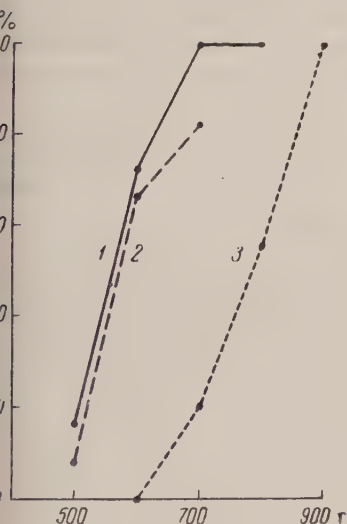


Рис. 1. Процент выживших к 20 дню мышей С-57 (1), СС-57 (2) и их гибридов (3) после облучения дозой 600 г γ-лучей



Для более точного сравнения радиочувствительности чистокровных мышей

гибель 50% животных к 20 дню). Для зависимости пробита смертности ($\lg dl$ 50/20) от логарифма дозы получаются параллельные прямые. Прямые, лучше всего соответствующие экспериментальным точкам, определялись методом наименьших квадратов. Результаты обработки этих опытов приведены в табл. 2

Таблица 2

Результаты опытов по сравнению радиочувствительности мышей штаммов С-57 и СС-57 и их гибридов

	С-57	СС-57	Гибриды
Число животных	60	106	58
$\lg dl$ 50/20	$2,749 \pm 0,011$	$2,768 \pm 0,007$	$2,889 \pm 0,011$
Разница по сравнению с мышами С-57	—	$0,019 \pm 0,013$	$0,140 \pm 0,015$
t	—	1,47	9,21
P	—	0,14	10^{-10}
Разница по сравнению с мышами СС-57	$0,019 \pm 0,013$	—	$0,121 \pm 0,013$
t	1,47	—	9,60
P	0,14	—	10^{-10}
dl 50/20, г	561	586	775
Доверительные пределы для $P = 0,05$	533—590	569—604	738—813

из которой видно, что значения dl 50/20 для мышей исходных линий реально не отличаются друг от друга (561 и 586 г). Для гибридов же эта величина выше примерно на 200 г и равна 775 г. Разница эта статистически вполне достоверна.

Результаты описанных опытов еще раз подтверждают возможность экспериментального понижения радиочувствительности на длительное время. Кроме того, эти данные говорят о влиянии на радиочувствительность генетических факторов и указывают на широкое распространение явления гетерозиса в природе.

Институт биологии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
7 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Побединский, Лучевые осложнения при рентгено-радиотерапии, М. 1954. ² Н. М. Ратт, *Physiol. Rev.*, **33**, 35 (1913). ³ Н. В. Лучник, В. Г. Куликова, *ДАН*, **110**, 982 (1956). ⁴ Е. М. Уиткин, *Genetics*, **32**, 221 (1947). ⁵ Н. В. Лучник, *Тр. Инст. биол. УФАИ*, **9** (1957). ⁶ Н. П. Дубинин, *Бюлл. МОИП, отд. биол.*, **60**, 109 (1955). ⁷ J. W. Gowen, *Heterosis*, Iowa, 1952. ⁸ R. A. Fisher, *Statistical Methods for Research Workers*, Edinburgh, 1948. ⁹ C. J. Bliss, *Ann. Appl. Biol.*, **22**, 134 (1935).

Е. Г. САЛЬКОВА

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫМ КОБАЛЬТОМ Co^{60} НА СОДЕРЖАНИЕ ВИТАМИНА С В КАРТОФЕЛЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 12 II 1957)

Задержка прорастания картофеля весной представляет собой одну из важных проблем в практике хранения. Исследования последних лет, проводимые за рубежом и в нашей лаборатории, показали ⁽¹⁾, что однократное облучение картофеля γ -лучами Co^{60} , Tl^{162} и ряда других радиоактивных изотопов, при дозе 10—20 тыс. г сильно тормозит прорастание клубней. Облученные клубни не проросли в течение полутора лет, сохраняя нормальный вид. Работы в этом направлении только разворачиваются, поэтому сведения о химическом составе облученных клубней очень ограничены.

Приступая к изучению влияния радиоактивного излучения на обмен веществ картофеля, мы поставили задачей изучить действие облучения на содержание в клубнях витамина С — витамина, очень чувствительного к облучению, и легко разрушающегося как в растворах, так и в тканях.

Работа проводилась на двух сортах картофеля — раннем (Приекульский) и средне-позднем (Лорх). Перед закладкой на хранение картофель облучался радиоактивным кобальтом. Основная масса картофеля получила дозу 10 000 г, представляющую особый интерес для практического применения. Облученные клубни хранились в ящиках — в тех же условиях, что и контрольные. Отбор проб производился через каждые 2—2,5 мес. Перед анализом клубни выдерживались в течение суток при комнатной температуре. Опыт продолжался с сентября 1955 г. по сентябрь 1956 г.

Для определения витамина С составлялась средняя проба из 10 клубней. Витамин С определялся в кислотных экстрактах после восстановления дегидроаскорбиновой кислоты сероводородом, аскорбиновая кислота — при непосредственном титровании кислотных вытяжек 2,6 — дихлорфенолиндолом.

Содержание витамина С в картофеле снижается сразу после облучения (табл. 1), причем с увеличением дозы облучения повышается степень разложения витамина. Окисление витамина С происходит, по-видимому, в момент облучения. Исследования, проведенные спустя полтора часа после облучения, показали, что содержание витамина С в облученных клубнях составляет около 80% по сравнению с контролем. Снижение содержания витамина С после облучения

Таблица 1

Действие облучения на содержание
витамина С в клубнях картофеля Лорх и
капусте № 1 (мг %)

Доза обл., г	Картофель Лорх		Капуста № 1	
	аскорбиновая кисл.	дегидроаскорбиновая кисл.	аскорбиновая кисл.	дегидроаскорбиновая кисл.
Контроль	15,0	2,0	49,5	1,0
10 000	12,8	2,0	36,9	1,5
20 000	11,0	3,0	30,1	1,0

наблюдалось нами также у капусты № 1: в листьях капусты, облученной дозой 10 000 г, содержалось 75%, а при дозе 20 000 г — 61% витамина С по сравнению с необлученной.

Как видно из табл. 1, снижение содержания витамина С происходит за счет изменения количества аскорбиновой кислоты. Содержание дегидроаскорбиновой кислоты практически не изменяется. Можно предполагать, что под влиянием облучения аскорбиновая кислота окисляется глубже, чем до дегидроаскорбиновой⁽³⁾. Те количества дегидроаскорбиновой кислоты, которые мы определяем в опытах, — вторичного происхождения и образуются в процессе приготовления проб для анализа.

В связи с тем, что аскорбиновая кислота разрушается в момент облучения, в облученных клубнях при закладке на хранение содержание витамина ниже, чем в контрольных. Чтобы проследить за изменениями в содержании этого витамина при длительном хранении, были проведены наблюдения в течение года хранения. Результаты этих определений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание витамина С в облученных клубнях при длительном хранении (мг %)

Сорт картофеля	Доза обл., г	Месяцы					
		IX	XI	I	IV	VI	IX
Прикульский	Контроль	28,5	18,3	9,8	8,6	5,8	*
	5 000	—	14,9	7,8	—	—	—
	10 000	—	14,4	7,8	8,1	6,0	4,6
	20 000	—	10,1	7,3	—	—	—
Лорх	Контроль	20,2	15,3	12,0	8,8	6,6	4,8
	10 000	—	8,9	10,3	8,5	6,5	5,8
	15 000	—	9,1	9,1	—	—	5,5

* Контроль не сохранился.

Содержание витамина С в облученных клубнях в ноябре ниже, чем в контрольных. В этом определении заметна разница в содержании витамина в зависимости от дозы облучения. При последующем хранении сглаживается как разница между контролем и опытом, так и разница между дозами. Это явление обусловлено выравниванием темпов потерь витамина в контрольных и облученных клубнях (табл. 3).

Таблица 3

Потери витамина С клубнями по периодам хранения (в %)

Сорт картофеля	Доза обл., г	Месяцы					Общая потеря
		IX — XI	XI — I	I — IV	IV — VI	VI — IX	
Прикульский	Контроль	36	30	6	9,6	—	79,6
	10 000	50	29,3	0,5	9,0	4,0	79
Лорх	Контроль	24,3	15,7	16	12,5	8,5	76
	10 000	55,5	+4,5	7,5	10	6	74,5

После 4-месячного хранения темпы потерь витамина С в контрольном и облученном картофеле становятся практически одинаковыми. В летний период содержание витамина С в облученных клубнях такое же или даже несколько более высокое, чем в контрольных. Однако следует оговорить, что в летний

иод содержание витамина С очень низко — порядка 5 мг %, так что этот картофель уже не представляет значительной ценности как источник витамина С. Низкое содержание витамина С характерно для долго лежавшего картофеля при всех способах хранения, и облученный картофель является исключением.

Таким образом, изучение действия γ -излучения кобальта на витамин С картофеле показало, что этот витамин очень чувствителен к облучению. Исследование витамина С происходит в момент облучения. При длительном хранении картофеля разница в содержании витамина С в контрольном и облученном картофеле исчезает. Облученный картофель прекрасно сохраняется в течение года, тогда как контрольный уже в июне весь изрос и как продукт не представлял никакой ценности.

Приношу глубокую благодарность проф. Б. А. Рубину и доктору биол. наук Л. В. Метлицкому за руководство работой.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
2 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. H. Sparrow, E. Christensen, Nucleonics, 12, № 8 (1954). ² С. Д. Чибриков, ДАН, 101, 1055 (1955). ³ B. E. Proctor, G. P. O'Meara, Ind. and Eng. Chem., 43, 718 (1951).

И. М. ШАПИРО

К ВОПРОСУ О МЕСТНОМ И ДИСТАНЦИОННОМ ДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА ПРОЦЕСС КЛЕТОЧНОГО ДЕЛЕНИЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 25 II 1957)

Многочисленными исследованиями показано, что митоз принадлежит к числу процессов, наиболее сильно поражаемых ионизирующей радиацией. Между тем вопрос о механизмах этого поражения остается невыясненным. В частности, в доступной литературе мы не встретили данных о сравнительной характеристике местного и дистанционного действия радиации на клеточное деление. Настоящее сообщение и посвящено изучению изменения митотической активности эпителия роговицы при местном и дистанционном действии рентгеновских лучей.

Опыты были проведены на белых мышах. В I серии производили общее облучение животного; во II серии — локальное облучение глаз при экранировании тела животного (экран из свинца толщиной 3 мм). Измерения с помощью дозиметра показали, что через 3-миллиметровый слой свинца проходит 1% излучения; в III серии осуществляли экранирование головы и облучение туловища и конечностей мыши; в IV серии — экранирование головы и надпочечников и облучение остальных участков тела; для экранирования надпочечников пользовались свинцовой пластинкой $4 \times 1,6$ см толщиной 3 мм, которую накладывали со стороны спины по краю реберной дуги; в V серии опытов производили экранирование головы и части тела, по площади равной таковой при экранировании надпочечников; с этой целью использовался экран, применявшийся в IV серии, который накладывали на пояснично-крестцовую область.

Во всех пяти сериях опытов животных облучали дозой 700 г (190 кВ, 15 ма, мощность дозы 82—102 г/мин, фильтры Al 0,75 мм, Cu 0,5 мм). Животных забивали декапитацией через 6 час., 1, 3 и 5 суток после облучения. В опытах продолжительностью 6 час. животных забивали в 17—18 час. вечера, в остальных опытах — всегда в 10 час. утра. Соответственно, у здоровых животных (контроль) митотическая активность эпителия роговицы была изучена в 10 и в 17—18 час.

Материал фиксировали в жидкостях Навашина—Крылова или Буэна и готовили тотальные препараты роговицы, которые окрашивали гемалауном или гематоксилином Караччи. В каждой роговице просчитывали митозы в 100 полях зрения общей площадью $1,19 \text{ мм}^2$. В одном поле зрения содержалось $203 \pm 1,9$ клеток. Результаты подсчета митозов в двух роговицах усредняли, и эти величины служили показателем митотической активности для данного животного (см. табл. 1 и 2 и рис. 1).

Через 6 час. после общего облучения животного количество делящихся клеток в роговице падает до нуля. В дальнейшем — в течение 1—5 суток — происходит постепенное восстановление митотической активности, которая, однако, к концу наблюдения еще остается в 1,5 раза ниже нормы ($m_{diff} = 81 \pm 14,5$; $P < 0,001$). Через 24 часа после облучения и в последующие сроки, как правило, обнаруживались патологические формы митозов в виде разрывов хромосом, образования мостов, склеивания и отставания хромосом, трехполюсных митозов и др. Абсолютное количество патологических форм

митозов со временем заметно увеличивается. Так, через 24 часа после облучения их было $5 \pm 1,1$, через 3 и 5 суток, соответственно, 11 ± 1 и $29 \pm 5,4$ (различия статистически достоверны). Как видно из табл 1, процентное отношение числа патологических митозов к общему числу делящихся клеток мало изменяется во времени, увеличиваясь от $11,3 \pm 1,2\%$ (через 24 часа) до $18,9 \pm 2,4\%$ (через 5 суток); $m_{diff} = 7,5 \pm 2,7$; $P 0,05$. Часть ненормально делящихся клеток погибает, однако количество их было весьма небольшим и не отражалось на общем числе клеток в 1 поле зрения. Например, через 3 суток после облучения в 1 поле зрения было $206,4 \pm 1,4$ клетки.

Что касается процентного распределения митозов по фазам деления, то в разные сроки после тотального облучения, несмотря на резкое угнетение митотической активности, не происходит существенных сдвигов в распределении фаз по сравнению с нормой. Лишь в опытах продолжительностью 3 суток можно было с достоверностью отметить увеличение числа профаз на $11,2\%$ ($P < 0,001$), а через 5 суток после облучения уменьшение числа профаз на $5,9\%$ ($P < 0,001$) и увеличение числа ана- и телофаз соответственно на $4,3\%$ ($P < 0,01$) и 5% ($P < 0,01$). Можно полагать, что действие радиации мало отражается на относительной продолжительности фаз митоза. Случаи, когда тело место процентное увеличение ана- и телофаз (через 5 дней), по-видимому, связаны с удлинением продолжительности этих фаз митоза ненормально делящихся клетках.

При локальном облучении глаз (серия опытов) динамика изменений митотической активности эпителия роговицы хорошо совпадает с таковой при общем облучении. Как и при общем облучении, во II серии опытов через 24 часа и позже всегда обнаружались патологические формы митозов. Абсолютное количество их увеличивается почти в 3 раза к 3 суткам после облучения ($m_{diff} = 11,1 \pm 2,16$, $P < 0,001$) и остается на том же уровне до 5 суток. Процентное отношение к сумме митозов в первые 3 суток почти не меняется, а на 5 сутки падает на $4,3\%$ ($P < 0,05$).

Таблица 1

Митотическая активность эпителия роговицы после рентгеновского облучения (на 100 полей зрения)

Серия опытов	Через 6 часов			Через 24 часа			Через 3 суток			Через 5 суток		
	число животных	общее число митозов	в том числе патолог. форм	число животных	общее число митозов	в том числе патолог. форм	число животных	общее число митозов	в том числе патолог. форм	число животных	общее число митозов	в том числе патолог. форм
I	7	0	0	6	$42 \pm 7,4$	$\frac{5 \pm 1,1}{11,3 \pm 1,2}$	10	$87 \pm 10,7$	$\frac{11 \pm 1}{13,9 \pm 1,7}$	7	$151 \pm 12,3$	$\frac{29,3 \pm 5,4}{18,9 \pm 2,4}$
II	5	0	0	5	$41 \pm 9,1$	$\frac{6 \pm 1,8}{14,5 \pm 2,8}$	10	$102 \pm 7,1$	$\frac{17,1 \pm 1,2}{16,9 \pm 1,2}$	12	121 ± 9	$\frac{15,2 \pm 1,6}{12,6 \pm 0,9}$
III	8	$119,6 \pm 8,2$	0	8	$85,8 \pm 16,2$	0	9	$79,7 \pm 14,1$	0	9	$194 \pm 19,9$	0
IV	9	$135 \pm 16,8$	0	11	$132 \pm 5,1$	0	11	$122 \pm 9,9$	0	10	$183,7 \pm 10$	0
V	8	$79,9 \pm 8$	0	6	89 ± 14	0	7	$153 \pm 8,2$	0	5	$179,2 \pm 22,9$	0

Примечание. Числа над чертой — абсолютное число ненормально делящихся клеток, под чертой — то же в процентах к сумме митозов.

Сравнивая процентное отношение патологических митозов в I и II сериях опытов, можно видеть, что в течение 1—3 суток после облучения

Таблица 2

Митотическая активность эпителия роговицы в норме (на 100 полей зрения)

Время суток, час.	Число животных	П	М	А	Т	Сумма митозов	В том числе патолог. форм
10	24	$\frac{78 \pm 3,5}{34,3 \pm 1}$	$\frac{93,6 \pm 6,8}{39,7 \pm 2,7}$	$\frac{19 \pm 4}{8,2 \pm 0,2}$	$\frac{42 \pm 2,9}{17,8 \pm 1,25}$	$232 \pm 7,7$	0
17—18	19	$\frac{36 \pm 3,5}{34,8 \pm 1,9}$	$\frac{40 \pm 4,2}{37 \pm 0,5}$	$\frac{11 \pm 1,6}{10 \pm 0,8}$	$\frac{19 \pm 2}{18,2 \pm 1,1}$	$106 \pm 10,2$	0

Примечания. 1. П, М, А, Т — означают, соответственно: профазы, метафазы, анафазы, телофазы. 2. Числа над чертой — абсолютное число делений в соответствующих фазах, под чертой — то же в процентах к сумме митозов.

отсутствуют достоверные различия между соответствующими величинами, и лишь на 5 сутки после локального облучения имеется снижение количества патологических митозов на 6,2 ($P < 0,05$).

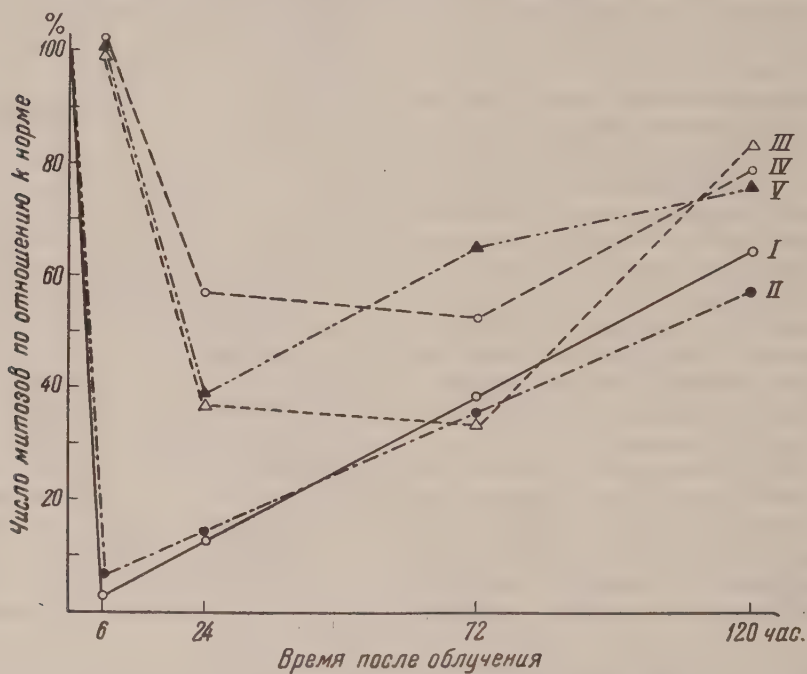


Рис. 1. Митотическая активность эпителия роговицы после облучения. Номера кривых — номера серий (I и II обработаны методом наименьших квадратов)

Процентное распределение фаз деления при локальном облучении не отличалось от нормы и хорошо совпадало с таковым в I серии. Лишь в опытах продолжительностью 5 суток при локальном облучении по сравнению с I серией имело место увеличение числа профаз на 7,2% ($P < 0,05$), уменьшение количества анафаз на 3,3% ($P < 0,01$) и телофаз на 3,5% ($P < 0,05$). Как отмечалось выше, в этот период после локального облучения было уменьшено количество патологических митозов. Последнее обстоятельство возможно объясняет указанные различия.

Таким образом, локальное облучение глаз оказывает на митотическую активность эпителия роговицы действие, почти не отличающееся от тако-

го при общем облучении организма. Вместе с тем, казалось весьма веро-
ным, что угнетение митотической активности может быть связано не
лько с прямым, но и с дистанционным действием радиации. Чтобы выявить
возможную «долю участия» этих отраженных влияний в нарушении нор-
мальной митотической активности эпителия роговицы были поставлены
следующие (III—V) серии опытов.

В опытах с экранированием головы (III серия) через 6 час. после облу-
чения не обнаружено достоверных отличий от нормальной митотической
активности для этого времени суток 17—18 час. ($m_{diff} = 13,6 \pm 13$).

Через 24 часа митотическая активность значительно понижается, состав-
ляя около 40% от нормы — в абсолютных величинах $m_{diff} = 146 \pm 18$ ($P < 0,001$) — и удерживается на этом уровне в течение 3 суток. В первые сутки
разница между количеством делящихся клеток после общего облучения и
при экранировании головы становится небольшой, хотя и статистически
достоверной ($m_{diff} = 44 \pm 17,5$; $P < 0,05$), а через 3 суток эти различия исчезают
($m_{diff} = 7,6 \pm 17,7$). Через 5 суток после облучения в условиях экранирования
говы митотическая активность значительно усиливается и приближается
к нормальной.

Динамика изменений интенсивности процесса деления клеток в IV серии
опытов мало отличалась от таковой в III серии, однако здесь в течение
3 суток уровень митотической активности был в 1,5 раза выше
($P < 0,05$), чем в III серии, а на 5 сутки показатели выравнивались.

Чтобы ответить на вопрос связано, ли отмеченное повышение митотиче-
ской активности в IV серии с экранированием надпочечников, была постав-
лена V контрольная серия опытов. Оказалось, что при дополнительном эк-
ранировании органов, лежащих в области таза, митотическая активность мало
отличалась от таковой в IV серии. Так, через 24 часа она была в 1,5 раза
выше ($P < 0,05$), а через 3 суток на столько же выше ($P < 0,05$) по сравнению
с V серией. Через 5 дней показатели выравнивались.

Процентное же распределение фаз деления в III—V сериях опытов
отличалось от нормы лишь незначительно или вовсе не отличалось.

В опытах III—V серий ни разу не были отмечены патологические формы
клеточного деления, наблюдавшиеся при общем и местном облучении.

Итак, результаты опытов с экранированием головы дают основание счи-
тать, что снижение количества митозов может быть вызвано как местным,
так и дистанционным влияниями радиации на процесс клеточного деления.

Для местного действия характерно: а) полное исчезновение митозов в
первые часы после облучения; б) наличие патологических форм клеточного
деления, появляющихся через 24 часа после облучения; в) медленное восста-
новление митотической активности, оставшейся и через 5 суток значитель-
но ниже нормальной. Дистанционному действию свойственны: а) более
дальнее (1—3 сутки после воздействия) и менее выраженное (не выше 65%
нормы) угнетение процесса клеточного деления; б) отсутствие патологи-
ческих форм митозов.

Рядом авторов (¹⁻⁴) было высказано положение о возможности участия
гипофиз — надпочечники в реакции организма на рентгеновское
лучение. Из результатов III—V серий опытов вытекает, что дополни-
тельная защита надпочечников не вносит существенных различий в ди-
намику изменений митотической активности по сравнению с опытами, в ко-
рых вместе с головой экранировали и гипофиз.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
22 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Edelmann, Am. J. Physiol., 65, 57 (1951). ² G. M. Meteyko, A. Edel-
mann, H. A. Charipper, A. S. Gordon, Am. J. Physiol., 67, 190 (1951). ³ H.
Engendorff, R. Koch, H. Sauer, Strahlentherapie, 93, 37, 44, 381 (1954).
E. P. Cronkite, W. H. Chapman, Fed. Proc., 9, 329 (1950).

Г. И. ЕПИФАНОВ

ТРЕНИЕ КАК СОПРОТИВЛЕНИЕ СДВИГУ ТОНКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 XII 1956)

Под внешним трением понимают сопротивление относительно перемещению контактируемых тел, возникающее в результате протекания в сравнительно тонких поверхностных слоях ряда механических и физико-химических процессов. Преобладающими процессами при трении являются процессы термодинамически необратимые, связанные с непрерывным переводом активных форм энергии в тепло. Этим объясняется основная особенность трения, состоящая в диссипации энергии.

Взаимодействие твердых поверхностей, обуславливающее возникновение сил трения, может быть сведено в основном (¹⁻³) к молекулярному сцеплению поверхностей, к зацеплению поверхностных неровностей и к внедрению элементов одной поверхности в другую. Во всех этих видах взаимодействия основным усилием, которое приходится преодолевать при относительном перемещении тел, является сопротивление сдвигу тонких поверхностных слоев твердых тел.

В самом деле, если в точках истинного контакта вследствие молекулярного притяжения или схватывания возникли адгезионные мостики, то при перемещении одного тела относительно другого преодолеваются не силы притяжения между телами, как ошибочно иногда думают, а силы, обуславливающие прочность тел на сдвиг, подобно тому как при чистом сдвиге в монокристалле преодолеваются не нормальные к плоскости сдвига силы когезии, а касательные силы сопротивления сдвигу.

Если взаимодействие тел состоит в зацеплении поверхностных неровностей, которые пластически деформируются при относительном движении тел, то сопротивление перемещению (сила трения) определяется прочностью деформируемых тел на сдвиг.

Наконец, если при взаимодействии двух тел происходит внедрение неровностей одного из них в поверхность другого, то при перемещении тел относительно друг друга внедрившиеся выступы «пропахивают» борозды в менее твердой поверхности и сопротивление перемещению определяется в основном прочностью этой поверхности сдвигу. Такой вид взаимодействия является, вероятно, наиболее распространенным, так как даже две одинаковые предельно доведенные поверхности вследствие разнородности их микроструктуры становятся шероховатыми под действием сжимающей нагрузки (¹).

Точка зрения, рассматривающая трение как сопротивление поверхностных слоев твердых тел сдвигу, в различных вариантах высказывалась неоднократно (⁴⁻⁶). Положительной ее стороной является возможность установления прямой связи между характеристиками трения и механическими свойствами тел и их поверхностных слоев. Однако до настоящего времени эта точка зрения не получила достаточного экспериментального обоснования и в большой степени гипотетична. Причиной этого является трудность измерения величины площади, по которой фактически происхо-

т сдвигообразование при трении, и отсутствие механических характеристик тонких поверхностных слоев и пленок, в которых происходит сдвигообразование.

Указанные недостатки в значительной мере преодолены в разработанной методике изучения трения скольжения предельно чистых металлических поверхностей, состоящей в следующем. С плоского образца из исследуемого металла срезаются стружки постепенно уменьшающейся толщины (до 50—10 мк). Сзади резца в специальной направляющей располагается полусферический ползун из закаленной быстрорежущей стали, который может прижиматься к свежесрезанной поверхности образца заданным нормальным усилием. Пока поверхность среза не подошла к ползуну, измеряется только сила резания. Затем ползун плавно опускается на свежесрезанную поверхность образца, и измеряется суммарная сила резания и трения. Наконец, когда образец выходит из-под резца, измеряется сила трения полна об образец в чистом виде.

Применение свежесрезанных поверхностей трения и высоких нормальных грузов предотвращало возможность возникновения ощутимых пленок на поверхности образца и переводило скольжение из тончайших поверхностных слоев в более глубокие, механические свойства которых практически не отличаются от объемных механических свойств металлов и легко измеряются. Применение же сферического ползуна позволяло локализовать трение по поверхностям, размеры которых поддаются экспериментальной оценке.

В первой серии опытов было изучено соотношение между силой трения и адгезией ползуна к поверхности образца. Адгезия определялась следующим образом: под остановленный, но не разгруженный ползун вводилась вязкая смазка и определялось усилие, необходимое для отвода ползуна в сторону, противоположную первоначальному движению. При медленном отводе ползуна тангенциальная сила возрастала до некоторого максимального значения, после чего она резко падала до значения, соответствующего силе трения в данной смазке. Скачок сопровождался обычно характерным звуком (щелчком). Сила адгезии принимается равной разности между максимальным показанием динамометра и силой трения в присутствии смазки.

Таблица 1

	Алюмин.	Медь	Железо	Латунь	ЭИ-415	ЭИ-437	ВТ-2
Сила трения, кГ	76	70	145	75	90	116	41
Сила адгезии, кГ	11	9,0	12	4*	14	3*	2*
Удельн. сила трения, кГ/мм ²	7,4	25	56	42	88	106	103
Устойчивость на сдвиг, кГ/мм ²	8,0	27	51	40	81	108	92

* Значения получены методом отрыва ползуна от поверхности образца.

В табл. 1 приведены полученные результаты. Они показывают, что сила адгезии составляет не более 15% от силы сухого трения. Это свидетельствует о том, что сопротивление, обусловленное возникновением адгезионных мостиков, составляет, в противоположность мнению некоторых исследователей (^{4,5}), лишь небольшую долю силы трения. Площадь S_c , по которой фактически происходит сдвиг металла при трении, значительно превышает суммарную площадь сечения мостиков молекулярного схватывания. Для оценки величины площади S_c нами изучалась поверхность образца под ползуном и металлографически исследовалась пластическая деформация, остававшаяся под поверхностью образца при движении ползуна. Это изу-

чение показало, что перед ползуном образуется застойная зона (нарост), не перемещающаяся относительно ползуна (рис. 1). На той части площади контакта, по которой происходит вязкий отрыв, нарост приваривается к ползуну. При движении ползуна по поверхности образца сдвиг происходит

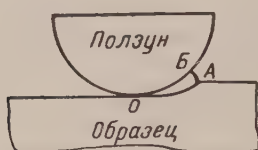


Рис. 1. Образование застойной зоны OAB при скольжении ползуна по свежесрезанной поверхности образца

не по поверхности контакта, ползуна с образцом, а внутри образца по некоторой поверхности OA : внешнее трение между ползуном и образцом заменяется пластическим сдвигом в образце.

Площадь поверхности OA может быть принята приближенно равной площади отпечатка, остающегося на ползуне после прохождения его по образцу, т. е. площади поверхности OB . На рис. 2 показана фотография ползуна с оставшимся на нем отпечатком, оказавшимся немногим меньше (на 10—15%) площади круга, диаметром которого является ширина дорожки

трения. Поэтому в тех случаях, когда трудно было определить площадь отпечатка, площадь сдвига определялась по ширине дорожки трения.

Измерив таким образом площадь сдвига, можно было найти удельную силу трения. В табл. 1 приведены результаты этих опытов и прочности на сдвиг, определенные из специальных механических испытаний. Из табл. 1 видно, что при правильной оценке величины площади сдвига удельная сила трения практически совпадает с прочностью поверхностного слоя металла на сдвиг.

При проведении опытов по трению чистых металлических поверхностей наблюдаются явления заедания. Изучение показало, что при каждом заедании происходит сильное увеличение ширины дорожки трения, которое сопровождается резким повышением силы и коэффициента трения. Если, однако, силу трения при заедании разделить на образующуюся при этом площадь дорожки трения, то получается обычное значение силы трения, равное прочности металла на сдвиг.

Подтверждение представления о трении, как о сопротивлении поверхностных слоев металлов сдвигу, получено нами в опытах с тонкими металлическими пленками. В этих опытах изучалось трение сферического ползуна из закаленной быстрорежущей стали о поверхность стали 1045, на которую предварительно наносился тонкий слой мягкого металла — меди, цинка или кадмия. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

В полном соответствии с данными других исследователей (4,7), тонкие пленки мягких металлов, нанесенные на более твердую поверхность трения, резко понижают силу и коэффициент трения. Замечательным, однако, является то, что удельная сила трения в этом случае оказывается приблизительно равной прочности на сдвиг мягкого металла пленки, хотя дорожка трения вырабатывается по-прежнему главным образом в твердом металле подкладки. Это позволяет сделать следующее заключение о механизме смазочного действия сред.

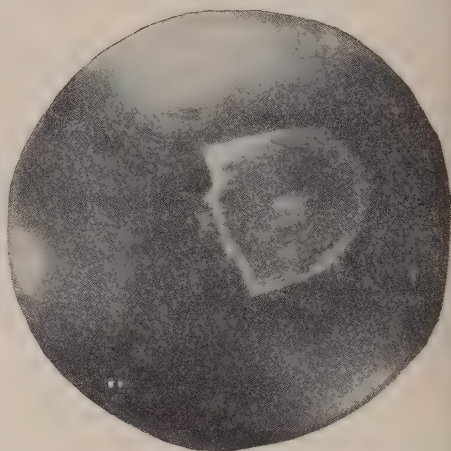


Рис. 2. Фотография отпечатка, оставшегося на сферическом ползуне после скольжения его на свежесрезанной поверхности алюминия

При трении всухую процесс сдвигообразования в поверхностных слоях упирающихся тел протекает по сильно развитым поверхностям сдвига, имеющим значительные размеры, вследствие чего сила трения оказывается равной, в основном, сопротивлению этих слоев на сдвиг. Пропахивающее усилие,

Таблица 2

	Поверхность стали 1045			
	чистая	покрытая пленками		
		меди	цинка	кадмия
сила трения, кГ	63	14	9,3	4,7
коэффициент трения	1,0	0,23	0,15	0,07
удельн. сила трения, кГ/мм ²	70	26	16	7
сопротивл. на сдвиг, кГ/мм ²	у стали 60	у меди 28	у цинка 15	у кадмия 6,3

необходимое для производства площади поперечного сечения дорожки трения на сопротивление металла пластическому выдавливанию, играет в этом случае роль незначительной поправки.

При наличии на твердой поверхности тонкого смазочного слоя мягкого металла, или твердой органической пленки, или, наконец, адсорбционно адгезионно смазанного слоя металла⁽⁸⁾, пластический сдвиг при трении переводится из твердого металла подкладки в мягкий поверхностный слой, вследствие чего дорожка трения в твердом металле подкладки образуется путем пластического выдавливания, как при чистом пропахивании. Поэтому сила трения резко падает, становясь равной сумме сопротивлений мягкого поверхностного слоя сдвигу и твердого металла подкладки пропахиванию. Когда сила пропахивания невелика, удельная сила трения оказывается равной прочности поверхностного слоя на сдвиг.

Понижение силы трения при наличии смазки объясняется, таким образом, с нашей точки зрения, не уменьшением захвата металла при трении, а изменением характера протекания самого процесса пластического деформирования, приводящего к оттеснению металла.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Крагельский, В. С. Щедров, Развитие науки о трении, Изд. АН СССР, 1956.
- ² И. В. Крагельский, И. Э. Виноградова, Коэффициент трения, М., 1956.
- ³ И. В. Крагельский, Г. Е. Чупилко, А. В. Чичинадзе, Процессы трения в тормозах авиаколес, Изд. АН СССР, 1955.
- ⁴ F. Bowden, D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids, Oxford, 1950 (цит. по Сборн. Трение и граничная смазка, 1953).
- ⁵ H. Ernst, M. E. Merchant, Surface Treatment of Metals, 1941, 299—300.
- ⁶ И. В. Крагельский, Сборн. Трение и износ в машинах, 3, Изд. АН СССР, 1956.
- ⁷ С. Я. Вейлер, Прибор для определения коэффициента трения и исследование активности смазочных сред при глубокой вытяжке металлов, ИТЭИ, АН СССР, 1956.
- ⁸ А. Ребиндер, Н. Н. Петрова, Сборн. Трение и износ в машинах, 1 (1939); А. Плетенева, П. А. Ребиндер, ДАН, 62, № 4 (1948); П. А. Ребиндер, Износ активных смазочно-охлаждающих жидкостей на качество поверхности при обработке металлов резанием и давлением, Изд. АН СССР, 1946.
- ⁹ С. Я. Вейлер, В. И. Лихтенштейн, П. А. Ребиндер, ДАН, 110, № 6 (1956).

Академик Г. В. КУРДЮМОВ, О. П. МАКСИМОВА и А. И. НИКОНОВА

ОБ АКТИВИЗИРУЮЩЕМ ВЛИЯНИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

По имеющимся к настоящему времени экспериментальным данным, предварительная пластическая деформация оказывает неоднозначное влияние на мартенситное превращение аустенита в различных сталях и сплавах. В большинстве работ установлено, что деформация затормаживает мартенситное превращение при последующем охлаждении (¹⁻⁴). Между тем в ряде сталей обнаружена более сложная зависимость между степенью деформации и способностью аустенита к превращению в мартенсит при последующем охлаждении; в частности, в работе (⁵) установлено, что малые степени деформации способствуют более интенсивному превращению, и лишь относительно большие приводят к повышению устойчивости аустенита.

Такое неоднозначное влияние пластической деформации может быть объяснено неодинаковым влиянием на мартенситное превращение тех структурных изменений, которые она вызывает в аустените: благоприятным, активизирующим влиянием напряжений и неблагоприятным, затормаживающим влиянием внутренних границ раздела. С этой точки зрения неоднозначное влияние малых и больших деформаций, а также неодинаковое поведение различных материалов можно объяснить тем, что структурная картина изменений, возникающих в аустените, зависит как от степени и характера деформации, так и от упругопластических свойств аустенита.

Высказанные предположения нашли частичное подтверждение в результатах наших более ранних опытов (⁶), выполненных на сплаве H23Г4, характеризующемся высокой пластичностью и сильным затормаживающим влиянием деформации на мартенситное превращение. Было установлено, что снятие затормаживающего эффекта деформации происходит наиболее интенсивно при нагреве в интервале температур, возникающих выше температуры рекристаллизации, и сопровождается уменьшением ширины линии (311) аустенита. На основании этих данных было сделано заключение, что одним из основных факторов, ответственных за повышение устойчивости аустенита при деформации, является измельчение зерен и блоков мозаичной структуры. Настоящее исследование посвящено выяснению природы активизирующего эффекта деформации и проверке правильности предположения о роли напряжений в активизации превращения. Изучались закономерности восстановления исходной устойчивости аустенита при постепенном повышающемся отжиге. Об изменении устойчивости аустенита в результате пластической деформации или последующего отжига судили по величине магнитометрических эффектов превращения аустенита в мартенсит в области температур ниже комнатной.

Исходя из предположения, что активизирующее влияние деформации легко обнаружить в сплавах, обладающих достаточно высокими упругими свойствами, в качестве материала для исследования были взяты железнохромоникелевые сплавы типа X18H8 *. Основные исследования проведены на сплаве X18H8, содержащем 0,03% C; 18,1% Cr и 8,1% Ni. Изотермиче

* Проведение такого исследования на сталях исключалось ввиду возможного наложения при нагреве процессов диффузионного характера.

ское превращение изучалось на близком к нему по химическому составу положению мартенситной точки сплаве X17H9 (0,05% C; 17,2% Cr; 9,1% Ni). В обоих сплавах обнаружен неоднозначный характер изменения устойчивости аустенита при возрастании степени деформации, подобный установленному ранее на ряде сталей (5). С увеличением степени обжатия вначале наблюдалось повышение интенсивности мартенситного превращения по сравнению с недеформированным состоянием, затем активизирующее влияние деформации ослабевало и, начиная с некоторой степени обжатия, наступало торможение мартенситного превращения. Такой характер изменения устойчивости наблюдался как в случае деформации, осу-

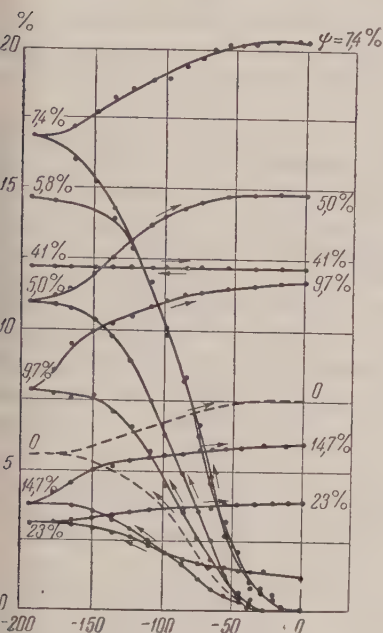


Рис. 1

Рис. 1 Превращение аустенита в мартенсит при охлаждении до -196° и нагреве до 20° (со скоростью $10^\circ/\text{мин.}$) после различных степеней предварительной пластической деформации, осуществленной при 100° . Сплав X18H8. Кривая $\varphi = 0$ относится к недеформированному состоянию

Рис. 2. Изменение суммарного эффекта мартенситного превращения в зависимости от степени предварительной пластической деформации для различных температур деформации. T_ψ : 20, 100 и 175° . $M = M_{\text{деф}} + M_{\text{охл}} + M_{\text{нагр}}$

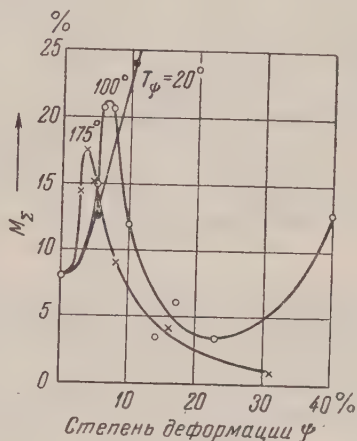


Рис. 2

ществленной при 20° , так и при температурах выше комнатной (100 и 175°). В качестве примера на рис. 1 приведены кривые, полученные для $T_\psi 100^\circ$. Деформация на 5% вызывает повышение мартенситной точки и существенное увеличение количества мартенсита. После деформации на 7,4% общее количество мартенсита возрастает до 20%, тогда как для исходного аустенита оно составляет всего 7,5%. При дальнейшем повышении степени деформации эффекты превращения понижаются. После деформации на 23% эти эффекты уже ниже, чем для исходного состояния. При $\psi \geq 23\%$ обратное превращение происходит уже в процессе самого обжатия. Осуществление предварительных деформаций при трех существенно различающихся температурах (20 ; 100 и 175°) было предпринято с целью оставления полученных в этих условиях результатов и проверки правильности предположения о связи между упруго-пластическими свойствами аустенита и характером влияния деформации на мартенситное превращение. Ожидалось, что при повышении температуры деформации, благодаря увеличению пластичности сплава, роль факторов, затормаживающих мартенситное превращение, будет возрастать, а величина остаточных внутренних напряжений уменьшаться, что приведет к ослаблению активирующего влияния деформации. Исследование показало, что, действительно, с повышением температуры деформации максимум активизирующего

влияния деформации смещается в сторону меньших степеней обжатия, и эффект активизации уменьшается * (рис. 2).

Исследование изотермического превращения в сплаве Х17Н9, предварительно деформированном при 100°, позволило выяснить характерные особенности изменения кинетики, обусловленные как активизирующим, так и тормозящим действием деформации. Установлено, что влияние деформации, активизирующей мартенситное превращение ($\psi = 8\%$), выражается в значи-

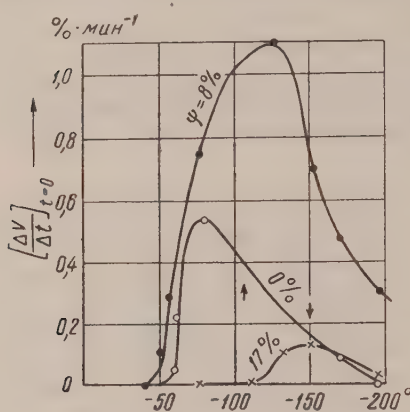


Рис. 3. Кривые температурной зависимости начальной скорости $[\Delta V/\Delta t]_{t=0}$ изотермического мартенситного превращения для недеформированного ($\psi = 0$) и деформированного на 8 и 17% состояний. Деформация при 100°. Сплав Х17Н9

тельным увеличением начальной скорости, возрастании полных эффектов превращения и расширении температурного интервала превращения, как в сторону более высоких, так и более низких температур (рис. 3). Иной характер изменения кинетики наблюдается после относительно высокой деформации, затормаживающей превращение ($\psi = 17\%$). Картина изменения кинетики в этом случае в общих чертах аналогична той, которая была обнаружена ранее на сплаве железо — никель — марганец Н23ГЗ, характеризующемся затормаживающим влиянием деформации при любых, даже самых малых степенях обжатия (?): деформация на 17% привела к существенному понижению T_m (на 60°) и смещению всего интервала превращения в область более низких температур (см. рис. 3).

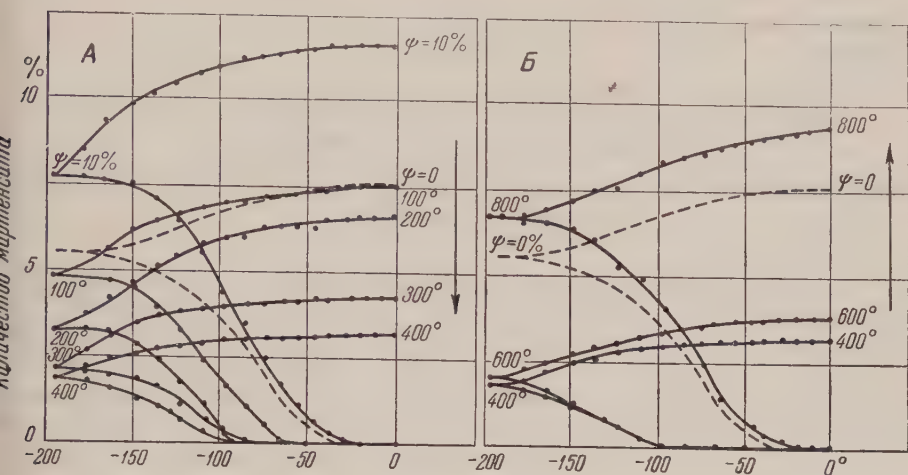
Влияние последующего отжига на устойчивость деформированного аустенита и его тонкую кристаллическую структуру изучено на сплаве Х18Н8

деформированном при 100° на 5; 10 и 15%. Установлено, что характер изменения устойчивости деформированного аустенита по мере повышения температуры отжига подчиняется качественно одинаковой закономерности, независимо от того, в каком состоянии находился аустенит после деформации — активизированном ($\psi = 5$ и 10%) или стабилизированном ($\psi = 15\%$).

При отжиге в интервале температур до 400° устойчивость деформированного аустенита возрастает. Это повышение устойчивости выражается в активизированных образцах ($\psi = 5$ и 10%) не только в снятии активизирующего эффекта, но и в получении более устойчивого состояния, чем свойственно отожженному аустениту (рис. 4 А). У образцов, стабилизированных относительно высокой деформацией ($\psi = 15\%$), отжиг в интервале 100—400° приводит к дополнительному повышению эффекта стабилизации. Заметим, что в этой области температур отжиг не изменяет ширины интерференционных линий деформированного аустенита. Следовательно, здесь еще не происходит существенных изменений ни средней величины искажений второго рода, ни размеров областей когерентного рассеяния. В интервале же относительно высоких температур (выше 400°) отжиг приводит к уменьшению устойчивости аустенита, что выражается в снятии тормозящего эффекта относительно высокой деформации и в устранении состояния повышенной устойчивости, полученного после отжига при 400°. При отжиге выше 400° размытость интерференционных линий деформированного аустенита постепенно уменьшается.

* Максимум на кривой $T_\psi = 20^\circ$ не наблюдается из-за наложения эффекта интенсивного образования мартенсита в процессе деформации.

Таким образом уже при малых степенях пластической деформации, когда проявляются структурные изменения, способствующие образованию зародышей мартенсита, в аустените имеют место и такие изменения тонкой кристаллической структуры, которые затрудняют возникновение зародышей.



с. 4. Влияние температуры отжига на превращение деформированного аустенита при охлаждении до -196° и нагреве до 20° . Деформация 10% при 100° . Сплав X18N8

Снятие активизирующего влияния деформации в интервале столь низких температур, как $100\text{--}400^\circ$, подтверждает справедливость предположения об обусловленности этого эффекта возникновением внутренних напряжений в аустените. Однако это не напряжения II рода, определяемые по размытости интерференционных линий. Можно полагать, что локализованные в малых объемах пики напряжений (значительно превышающие по величине среднее значение напряжений II рода), релаксация и перераспределение которых может происходить при температурах значительно более низких, чем температуры, соответствующие снятию каждого II рода. Релаксация пиков напряжений обуславливает, следовательно, и давно известное явление тепловой стабилизации аустенита. Фактором, затрудняющим образование зародышей мартенсита, может быть размельчение областей когерентного рассеяния рентгеновых лучей. Нарушения периодичности решетки на границах блоков и плоскостей скольжения могут затруднять закономерную перестройку решетки при образовании зародышей мартенсита и на ранних стадиях их роста, пока в процессе ста не возникнут достаточно большие напряжения, стимулирующие дальнейший рост ⁽⁸⁾.

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии

Поступило
11 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Scheil, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 207, 21 (1932). ² С. С. Носырева, В. Буракова, Тр. УФАН, вып. 9, 25 (1937). ³ A. W. McReynolds, J. Appl. Phys., 20, № 10, 896 (1949). ⁴ Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, Т. В. Таинова, Пробл. металловед. и физики металлов, в. 2, 135 (1951). ⁵ О. П. Максимова, А. И. Никонорова, ДАН, 81, № 2, 183 (1951). ⁶ О. П. Максимова, И. Никонорова, Э. И. Эстрин, Пробл. металловед. и физики металлов, в. 4, (1955). ⁷ О. П. Максимова, А. И. Никонорова, Г. К. Погорелов, Пробл. металловед. и физики металлов, в. 4, 144 (1955). ⁸ Б. Я. Любков, Пробл. металловед. и физики металлов, в. 3, 83 (1952).

Академик А. А. БАЛАНДИН, М. Б. ТУРОВА-ПОЛЯК, А. Е. АГРОНОВ,
И. М. ХОРЛИНА и Л. С. КОНЬКОВА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ СПИРТОВ НАД БЕЗВОДНЫМ СУЛЬФАТОМ МАГНИЯ

Дегидратация спиртов над сульфатами металлов в паровой фазе изучена мало. Известна работа Сендерена ⁽¹⁾ по дегидратации этанола над безводным сульфатом кальция и работа Захаровой ⁽²⁾ по дегидратации метилэтилэтинил-бинола над сульфатом магния ⁽³⁾.

Мы поставили перед собой задачу найти условия применения сульфата магния в качестве катализатора при дегидратации спиртов. В настоящей работе изучена дегидратация следующих вторичных спиртов: пропанола-2,

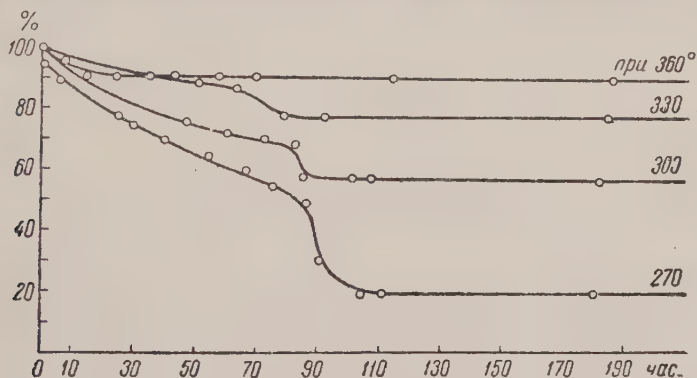


Рис. 1

пропанола-2, цикlopентанола и циклогексанола — и показано, что эти спирты при 400—410° и подаче их с объемной скоростью 0,4 дегидратируются над безводным сульфатом магния практически нацело. Наиболее подробно каталитические свойства сульфата магния изучались на примере дегидратации циклогексанола. Было установлено, что единственным продуктом реакции является циклогексен. Продукты дегидрогенизации и изомеризации в катализате отсутствуют. Катализатор при этом не снижает своей активности на протяжении 500 час. работы и не требует регенерации. При длительной же дегидратации циклогексанола при более низких температурах порядка 270—300° активность катализатора постепенно понижается, и на 80—105-м часе работы (рис. 1) наблюдается резкий спад выхода циклогексена.

Это наблюдение мы объясняем изменением состава катализатора, связанным с гидратацией его водой, выделяющейся в процессе реакции. Дегидратация сульфата магния в наших опытах идет во времени и постепенно охватывает всю его поверхность.

Сизо Хирано ⁽⁴⁾ указывает в своей работе температуры превращения одних гидратов сульфата магния в другие — от $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до $\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Превращение $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в MgSO_4 , по данным авторов, происходит при 200—300°.

Берг и Николаев ⁽⁵⁾ нашли, что сульфат магния теряет последнюю молекулу воды в атмосфере паров воды в температурном интервале 340—360—370°, а при проведении дегидратации на воздухе потеря последней молекулы воды начинается около 280°.

На этом основании можно предположить, что при проведении наших опытов при температурах ниже 360—370° сульфат магния имеет очевидно смешанный состав $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{MgSO}_4$, который должен обладать более низкой каталитической активностью, нежели безводный сульфат магния, который может образоваться только при температуре выше 370°.

Правильность этого предположения подтвердилась в работе тем фактом, что наш катализатор достигал максимальной и постоянной активности при 380—400°.

Влияние других факторов, в частности изменение величины и формы поверхности, по-видимому, оказывается менее значительным. В работе установлено, что величина поверхности, определенная адсорбционным методом по бензолу, практически остается неизменной даже при длительной работе катализатора.

В работе изучалась также кинетика дегидратации циклогексанола, цикlopентанола, пропанола-2 и пентанола-2 над сульфатом магния. Были вычислены величины кажущихся энергий активации, которые оказались довольно близкими между собой. Это свидетельствует о том, что механизм дегидратации одинаков для всех изученных спиртов, и молекула спирта ориентируется к поверхности катализатора гидроксильными группами.

Экспериментальная часть

Работа проводилась на установке проточного типа в горизонтальной трубчатой печи, снабженной автоматической подачей.

Применявшийся в работе катализатор готовился следующим образом: сульфат магния помещался в каталитическую трубку и медленно нагревался в токе сухого воздуха. При 100° начиналось заметное выделение воды. Наибольшее количество воды выделялось при 150—160°. Эту температуру поддерживали до прекращения выделения воды, после чего ее постепенно повышали до 300°; при этом выделялось еще незначительное количество воды. При повышении температуры до 400° выделение воды не наблюдалось.

Все опыты проводились над 30 мл заранее обезвоженного сульфата магния.

В работе были использованы циклогексанол с т. кип. 160,5/750 мм n_D^{20} 1,4640, d_4^{20} 0,9460; цикlopентанол (получен гидрированием цикlopentanона при 50°, 200 атм. давления вод. рода над скелетным никелем с т. кип. 141°/758 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 0,9469; пропанол-2 с т. кип. 82°/755 мм n_D^{20} 1,3778, d_4^{20} 0,7888 и пентанол-2 (получен из *n*-бромистого пропила и уксусного альдегида реакцией Гриньяра) с т. кип. 116—117°/744 мм n_D^{20} 1,4000 и d_4^{20} 0,8087.

Выход пропилена определялся путем анализа газов на аппарате ВТИ. Выходы циклогексена, цикlopентена и пентена — путем разгонки катализаторов или титрованием по методу бромных чисел Кауфмана. Оба метода давали совпадающие результаты. Все выходы рассчитывались на взятые реакцию спирты.

Для выяснения зависимости активности катализатора от длительности его работы была поставлена серия опытов при 270, 300, 330 и 360°. Циклогексанол подавался с объемной скоростью 0,4. При каждой температуре опыты проводились в течение 190 час. над одной и той же порцией катализатора; активность катализатора постепенно понижалась (рис. 1).

Для объяснения причин понижения активности катализатора были исследованы два образца катализатора — свежеприготовленный и проработавший в течение 80 час. на адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами. Были получены изотермы адсорбции паров бензола при 0

ним вычислена удельная поверхность и показано, что у обоих образцов практически одинакова и составляет величину, не превышающую 20 м²/г. Незначительное количество узких пор, имеющих у свежеприготовленного образца, исчезает при длительной работе катализатора.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что уменьшение активности катализатора при длительной работе не обусловлено изменением структуры катализатора. Оптимальные условия дегидратации циклогексанола, цикlopентанола и пропанола-2 устанавливались путем изменения температуры опытов и объемной скорости подачи спиртов. Каждый опыт проводился над свежей порцией катализатора. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость выходов (в %) непредельных углеводородов от температуры опытов и скорости подачи спиртов

Температура опыта, °С	Циклогексен		Циклопентен			Пропилен	
	объемные скорости подачи спиртов						
	0,2	0,4*	0,6	0,2	0,4	0,2	0,4
350	86,0	88,0	78,0	65,0	75,0	73,0	70,0
360	90,0	90,0	83,0	72,5	80,5	76,0	74,0
370	92,5	92,0	86,0	77,0	81,0	82,0	75,0
380	95,0	95,0	86,0	80,0	83,0	88,0	76,0
390	98,0	98,0	86,0	87,0	86,0	94,0	82,5
400	100,0	100,0	86,0	92,0	93,0	100,0	88,4
410	—	—	86,0	96,0	98,0	98,0	88,0
420	—	—	—	100,0	100,0	95,6	84,5

* При 205° выход составляет 44%, при 250° 79%.

Выделенный циклогексен имел константы, совпадающие с литературными (т. кип. 81—82°/758 мм, n_D^{20} 1,4470, d_4^{20} 0,8111), и не содержал примесей продукта изомеризации — метилциклопентена, о чем можно судить по данным спектрального анализа.

Спектр продукта дегидратации циклогексанола: 276 (2,5); 395(7); 455(1,5); 95(2); 641(1,5); 823(80); 875(2,5); 904(3); 963(2,5); 1020(0); 1038(3); 1068(4,5); 1117(0); 1144(2, b, d); 1223(12); 1243(3); 1267(6); 1296(0); 1342(2); 1352(1,5); 1377(0); 1432(10); 1443(4); 1545(0); 1593(0,5); 1652(25).

Цикlopентен, выделенный при дегидратации цикlopентанола, имел т. кип. 43°, n_D^{20} 1,4228, d_4^{20} 0,7791.

Кажущуюся энергию активации реакции дегидратации определяли для циклогексанола, цикlopентанола, пентанола-2 и пропанола-2. Эта серия опытов проводилась при температурах 360—400° с постоянной объемной скоростью подачи спиртов, равной 0,4. Кинетические опыты с циклогексанола и пропанола-2 проводились над 1 мл катализатора, с цикlopентанола и пентанола-2 — над 3 мл. При этом степень превращения спиртов не превышала 25—30%. В данном случае процент превращения можно без существенной погрешности приравнять константе скорости реакции и по зависимости величины процента превращения от температуры определить по уравнению Аррениуса величину энергии активации. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что найденные величины кажущейся энергии активации исследуемых спиртов близки между собой. Это может быть объяснено одинаковой ориентацией молекул спиртов к поверхности катализатора. Небольшие различия в величине энергии активации тогда обуславливаются влиянием зарамочных заместителей. Другое возможное объяснение состоит в том, что наиболее медленной лимитирующей

стадией при дегидратации исследуемых спиртов является один и тот же процесс десорбции воды, образующейся при реакции. Вопрос о том, какая из этих двух возможностей имеет место при дегидратации над сульфатом магния, имеет самостоятельное значение и будет в дальнейшем изучаться.

Таблица 2

Выход олефинов и кажущиеся энергии активации в реакциях дегидратации спиртов

Спирт	Выход олефинов, %					Кажущаяся энергия активации, кал/моль
	при 360°	при 370°	при 380°	при 390°	при 400°	
Циклогексано́л	16,6	17,7	22,1	29,4	32,4	14,980
Циклопента́нол	15,12	17,8	21,12	23,15	25,4	14,370
Пента́нол-2*	16,8	18,0	25,5	26,1	28,9	15,190
Пропано́л-2	13,5	18,8	21,3	28,0	31,68	14,760

* Выделенный пентен имел т. кип. 35—37°, n_D^{20} 1,3807 и d_4^{20} 0,6512.

С циклогексано́лом была проведена дополнительная серия опытов при более низких температурах в интервале 260—350° с целью выяснения влияния присутствия $MgSO_4 \cdot H_2O$ на энергию активации. Величина энергии активации была найдена равной 18200 кал/моль. Очевидно, образующиеся в результате реакции с водой промежуточные гидраты сульфата магния устойчивы при низких температурах и затрудняют дегидратацию циклогексано́ла.

Таким образом, в настоящей работе установлена возможность применения безводного сульфата магния в качестве катализатора при дегидратации вторичных спиртов: циклогексано́ла, циклопента́нола, пента́нола-2 и пропано́ла-2. Дегидратация указанных спиртов проходит практически нацело при температуре около 400° и подаче их с объемной скоростью 0,2—0,4.

Безводный сульфат магния сохраняет свою каталитическую активность на протяжении свыше 500 час. работы при температуре 400° и не требует регенерации. Сульфат магния не способствует изомеризации цикла при дегидратации циклогексано́ла.

Вычисленные величины кажущейся энергии активации дегидратации циклогексано́ла, циклопента́нола, пента́нола-2 и пропано́ла-2 близки между собой. Это дает основание предполагать, что молекулы спиртов одинаково ориентированы своими гидроксильными группами по отношению к поверхности катализатора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

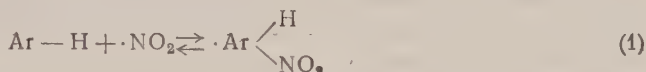
¹ J. B. Senderens, Bull. Soc. Chim. France, 4, 3, 633 (1908). ² А. И. Захарова, Уч. зап. ЛГУ, 2, 184 (1936). ³ Герм. пат. 290558, 29 I 1914. ⁴ Sizo Higano, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, Suppl. B, 27 (1939). ⁵ А. Г. Берг, А. В. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 865.

А. Н. БАРЫШНИКОВА и А. И. ТИТОВ

НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТНЫМ АНГИДРИДОМ ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

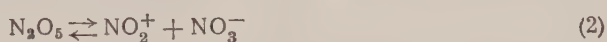
(Представлено академиком А. В. Топчиевым 23 I 1957)

Впервые нитрование ненасыщенных и ароматических соединений по радикальному механизму на примере реакции с двуокисью азота было описано в 1941 г. ⁽¹⁾, а затем это исследование развито в работах 1945—1953 гг. ⁽²⁾. В них ⁽³⁾ было показано, что начальной определяющей стадией реакции является присоединение мономера двуокиси азота NO₂ по π-связи, ведущее в конечном итоге к образованию радикала

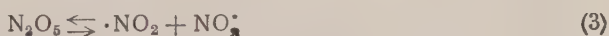


возвращения возникающего радикала $\cdot Ar \begin{array}{l} H \\ \diagdown \\ NO_2 \end{array}$ с NO, NO₂, N₂O₄, O₂ приводят к разнообразным продуктам. Например, в случае бензола ^(3,5) образуются нитробензол, *n*- и *m*-динитробензол (до 30%), *s*-тринитробензол (до 30%), нитрофенолы (до 30%) и др.; хлорбензол наряду с другими продуктами дает много нитропроизводных метаклорфенола и т. д. Преобладающее образование аномальных продуктов — полинитросоединений и нитрофенолов — характерно для нитрования по радикальному механизму.

Возможность нитрования по радикальному механизму азотным ангидридом выявилась, когда кроме его распада по ионному типу ⁽¹⁾



была предположена ^(7,8), а затем и доказана диссоциация N₂O₅ на диалоподобные двуокись и трехокись азота

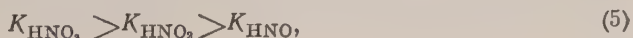


Представления о радикальной диссоциации азотного ангидрида позволили найти методы управления его быстрой реакцией с парафинами и облагородить ряд особенностей этого типа нитрования, в частности торможение добавок двуокиси азота ⁽⁸⁾.

Чрезвычайно высокая активность трехокиси азота NO₃· в реакциях с парафинами (даже при низких температурах)



сравнительно с NO и NO₂, объясняется большой электрофильностью и высокой ненасыщенностью неспаренного электрона кислорода O₂N—O·. Можно считать, что электрофильности этих окислов будут пропорциональны константам электролитической диссоциации азотноватистой, азотистой и азотной кислот



а ненасыщенность — константам их равновесия с NO_2



Исходя из развитых выше положений, следовало ожидать очень высокой активности азотного ангидрида, сравнительно с двуокисью азота при нитровании ароматических соединений по радикальному типу. Однако вследствие крайне быстрого нитрования N_2O_5 ароматических соединений в обычных условиях по ионному механизму продуктов радикальной реакции образуется относительно мало.

Нитрование преимущественно по радикальному механизму удалось осуществить, проводя процесс при повышенной температуре в неполярной среде, что способствовало диссоциации N_2O_5 по уравнению (3) и подавляло возникновение нитроний-катиона по схеме (2). Преобладание в выходе реакции аномальных продуктов — полинитропроизводных и нитрофенолов, — несмотря на громадный избыток исходного ароматического соединения, характеризует взаимодействие азотного ангидрида по радикальному типу. Приводим данные некоторых опытов.

I. К 200 г бензола при температуре бани 70° в течение 40 мин. прикапывали раствор 5 г азотного ангидрида в 50 мл четыреххлористого углерода. После отгонки в вакууме части реакционной массы ее обрабатывали описанным ранее способом ⁽⁵⁾.

Извлечение раствором соды дало 0,9 г смеси нитрофенолов, состоявшей в основном из 2,4-динитрофенола; из этой смеси, а также из вытяжек раствором щелочи осторожной перегонкой с паром получено по 0,1 г ортонитрофенола. Из нейтрального остатка было выделено 1,25 г нитробензола и 1,21 г смеси динитробензолов, состоявшей преимущественно из *n*- и *m*-динитробензола; *n*-изомер получался довольно чистым (т. пл. $163\text{—}165^\circ$) после однократной перекристаллизации из спирта. Проведение реакции при $0\text{—}20^\circ$ дало около 7,5 г нитробензола, 0,5 г смеси динитробензолов (главным образом метаизомера) и только следы нитрофенолов.

II. К 200 мл хлорбензола при 100° прикапывался раствор 5 г азотного ангидрида в 50 мл $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. Аналогичной обработкой раствором соды выделено 1,4 г жидкой смеси нитрохлорфенолов; при действии на нее при 100° азотной кислоты уд. веса 1,4, можно легко выделить кристаллический тринитрометахлорфенол с т. пл. $106\text{—}107^\circ$. Нейтральный продукт реакции состоял из 1,2 г смеси нитрохлорбензолов и более высококипящего остатка. Подобные же результаты дало нитрование нитробензола.

III. Нитрование азотным ангидридом толуола при повышенной температуре, подобно реакции с NO_2 ^(6,9), давало главным образом продукты превращений в боковой цепи (фенилнитрометан, эфиры бензилового спирта, бензальдегид) и моонитротолуолы с небольшой примесью динитропроизводных. Реакция при обычной или пониженной температуре приводила к образованию почти исключительно смеси моно- и динитротолуолов; очень сильное разведение толуолом или значительные добавки пиридина способствовали образованию динитротолуола, главным образом 2,4-изомера. В последнем случае нитрование протекало, по сути говоря, в «щелочной среде».

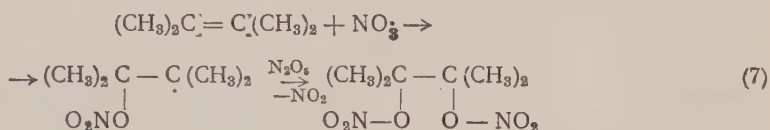
Результаты нитрования азотным ангидридом по радикальному механизму сходны с данными по реакции с двуокисью азота. Различие в первую очередь состоит в том, что реакция с NO_3 , возникающей при диссоциации N_2O_5 , протекает во много раз быстрее, и в нее легко вовлекается даже нитробензол, вполне устойчивый к действию NO_3 и при очень длительном нагревании. Атака NO_3 на толуол, по понятным причинам, направлялась преимущественно на α -водород. Эти результаты аналогичны также данным по реакции ароматических соединений с надазотистой кислотой ^(10,11), распадающейся с

образованием свободного гидроксила, сходного по химическому характеру NO_3^- .

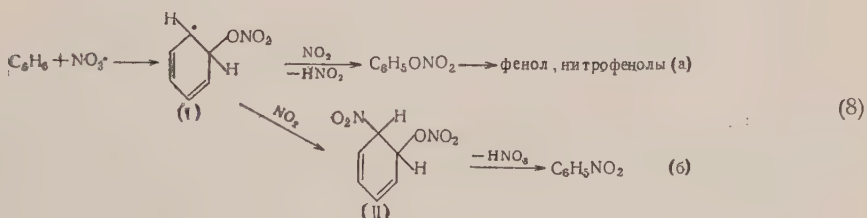


Значительная часть нормальных моно- и динитропроизводных (например, нитробензола и 2,4-динитротолуола), вероятно, возникала по чисто ионной реакции, соответственно с NO_2^+ и N_2O_5 (^{1,12}).

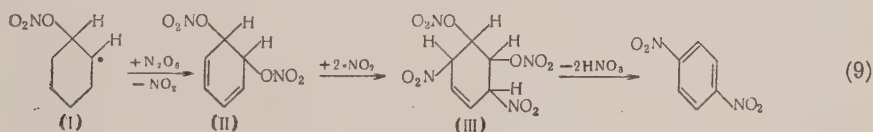
Радикальное нитрование азотным ангидридом ненасыщенных и ароматических соединений несомненно начинается с присоединения NO_3 по π -связи. Простейшим примером такого рода реакций является наблюдавшееся Я. Демьяновым (^{13,14}) возникновение динитрата гликоля:



В исследованных нами реакциях первичной стадией является также возникновение радикала типа (I) (см. уравнение (8)). Вследствие большой тенденции к ароматизации этот радикал легко дегидрируется двуокисью азота, постоянно присутствующей в сфере реакции, в фенилнитрат, который далее, естественно, превращается в фенол и его нитропроизводные (8, а). Параллельно происходит присоединение к радикалу (I) мономера двуокиси азота с образованием аддукта (II), отщепление от которого элементов азотной кислоты приводит к образованию мононитропроизводного (8, б)



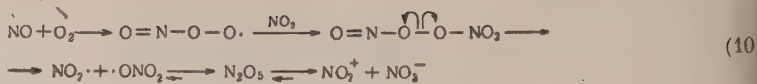
Более сложной реакцией является, например, возникновение *n*-динитробензола, механизм которого можно представить так:



Радикал (I), реагируя с N_2O_5 по кислороду, образует динитрат (II); присоединение к нему двух частиц $\cdot\text{NO}_2$ по азоту в положении 1,4 дает аддукт (III), отщепление от которого элементов HNO_3 приводит к возникновению парадинитробензола.

Следует отметить, что наблюдавшееся нами ранее ускорение реакции бензола (⁵) и других ароматических углеводородов (1) с окислами азота от при-

сутствия кислорода обязано частично возникновению при этом NO_3^- , N_2O_5 и NO_2^+ .



Возможно также участие в этой реакции радикала NO_2 :



Поступило
31 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Титов, Диссертация, М., 1944*. ² А. И. Титов, ЖОХ, **16**, 1902 (1946). ³ А. И. Титов, ЖОХ, **17**, 386 (1947). ⁴ А. И. Титов, ЖОХ, **18**, 190 (1948). ⁵ А. И. Титов, ЖОХ, **22**, 1329, 1335 (1952). ⁶ А. И. Титов, А. Н. Барышникова, ДАН, **91**, 1099 (1953); Усп. хим., **21**, 893 (1952). ⁷ А. И. Титов, М. К. Матвеева, ЖОХ, **23**, 239 (1953). ⁸ А. И. Титов, ДАН, **81**, 1085 (1951). ⁹ А. И. Титов, ЖОХ, **18**, 473, 534 (1948). ¹⁰ E. Halpern, P. L. Robinson, J. Chem. Soc., 1952, 928. ¹¹ R. B. Heslop, F. L. Robinson, J. Chem. Soc., 1954, 1271. ¹² А. И. Титов, ЖОХ, **18**, 736, 738 (1948). ¹³ Н. Я. Демьянов, Избр. тр., М., 1936. ¹⁴ Н. Я. Демьянов, ДАН, № 17, 447 (1930).

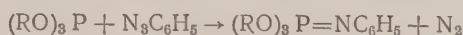
* Диссертация была представлена к защите в 1941 г., но по условиям военного времени защищалась в 1944 г.

Член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК и В. А. ГИЛЯРОВ

ОБ ИМИДАХ КИСЛОТ

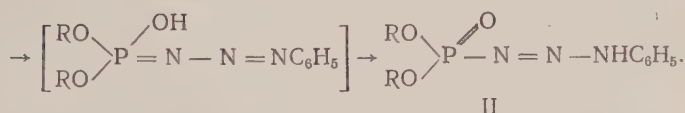
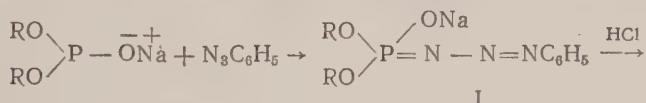
ДИАЛКИЛФОСФОРИЛ-N-ФЕНИЛТРИАЗЕНЫ И ИХ СОЛИ

Нами было показано, что полные эфиры кислот трехвалентного фосфора вступают в реакцию с фенилазидом, образуя имидофосфаты (¹⁻³):



Реакция с фенилазидом была предложена, как характерная для производных кислот трехвалентного фосфора (³).

Представляло интерес изучить эту реакцию с солями диалкилфосфитов, которых, судя по многим данным, фосфор трехвалентен (⁴). Мы нашли, что свободные диалкилфосфиты с фенилазидом не реагируют; соли диалкилфосфитов (триэтиламмониевые и натриевые), напротив, гладко вступают в реакцию, образуя соли диалкил-N-фенилфосфорилтриазенов (I), из которых можно выделить свободные диалкилфосфорил-N-фенилтриазены (II) — представители нового класса фосфоразотистых соединений:



Образование солей триазенов в реакции солей диалкилфосфитов с фенилазидом может служить подтверждением высказанного ранее предположения об образовании триазенов III в качестве промежуточных продуктов в реакции триалкилфосфитов с фенилазидом (²)



Реакция с фенилазидом протекает по неподеленной электронной паре фосфора; в этом смысле она аналогична реакции с серой. Однако в случае фенилазида натриевые соли реагируют значительно быстрее, чем триэтиламмониевые. Такого различия в реакции с серой не наблюдается (⁵).

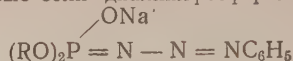
Натриевые соли диалкилфосфорилтриазенов — кристаллические вещества светло-желтого цвета, не гидролизующиеся влагой воздуха, растворимые в некоторых органических растворителях и в воде (водные растворы в стоянии разлагаются); при плавлении разлагаются с выделением азота. Они имеют вероятно строение I, в котором Na⁺-ион находится у кислорода. Ходы и константы этих солей приведены в табл. 1.

Из триэтиламмониевых солей свободные триазены выделяются отгонкой триэтиламина в вакууме (метод А), а из натриевых солей — действием свободной кислоты в водном растворе или рассчитанного количества уксусной кислоты в эфирном растворе (метод Б).

Выходы, свойства и результаты анализов диалкилфосфорил-N-фенилтриазенов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Натриевые соли диалкилфосфорилтриазенов

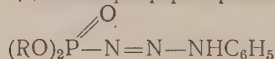


R	Выход, %	Т. пл., °С (не испр.)	С, %		Н, %		N, %	
			найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
C ₂ H ₅	62,8	147,5—148,5	43,08	43,02	5,51	5,41	15,24	15,03
			43,21		5,39		15,34	
C ₃ H ₇	32,5	142,0—142,5	—	—	—	—	13,32	13,63
			—		—		13,32	
и-C ₃ H ₇	47,8	142,0—143,0	—	—	—	—	14,14	13,63
			—		—		14,38	
C ₄ H ₉	46,7	145,0—146,0	49,89	50,14	6,74	6,91	12,65	12,50
			49,87		6,51		12,61	

Диметил-, диэтил- и диизопропилфосфорил N-фенилтриазены — кристаллические вещества, разлагающиеся при плавлении с выделением азота.

Таблица 2

Диалкилфосфорилтриазены

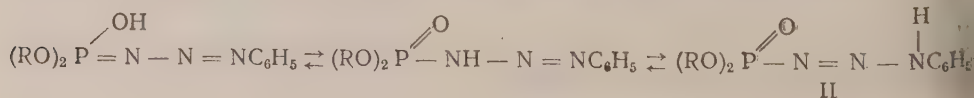


R	Метод синтеза	Выход, %*	Т. пл., °С	С, %		Н, %		Р, %		N, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
CH ₃	А	24,0	94,5—	41,90	41,93	5,39	5,24	13,41	13,54	17,89	18,34
			95,0—	42,04		5,43		13,33		17,80	
C ₂ H ₅	А	38,6	83,0—	46,96	46,70	6,32	6,22	11,61	12,07	16,21	16,34
			83,5—	47,02		6,23		11,39		16,18	
	Б	57,7	84,0—	—	—	—	—	—	—	—	—
			85,0—	—		—		—		—	
и-C ₃ H ₇	А	17,5	64,0—	50,66	50,53	7,14	7,02	11,38	10,87	14,80	14,74
			65,0—	50,61		7,08		10,98		14,92	
	Б	26,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—		—		—		—	
C ₄ H ₉	Б	90,0**	—	53,52	53,67	7,75	7,67	9,38	9,91	—	—
			—	53,61		7,74		9,31		—	

* В расчете на диалкилфосфит.

** В расчете на натриевую соль фосфорилтриазена.

Они растворимы в большинстве органических растворителей и не растворимы в воде. Строение диалкилфосфорил-N-фенилтриазенов отвечает, вероятно, формуле II, так как из возможных таутомерных форм:



ество формулы II должно обладать наименьшими кислотными свойствами, и, следовательно, равновесие должно быть сдвинуто в сторону этой омы (6). Эти вещества не обладают основными свойствами (не образуют кватернов или хлоргидратов) и этим резко отличаются от триазенов типа $=N-NHAg$.

Что же касается кислотных свойств, то диалкилфосфорил-N-фенилтриазены растворимы в растворах щелочей, образуя соли, идентичные с солями I, полученными из диалкилфосфитов и фенилазида. Из растворов солей свободные триазены легко выделяются при подкислении соляной кислотой. По-видимому, диалкилфосфорил-N-фенилтриазены являются более сильными кислотами, чем диалкилфосфиты. Это следует из того факта, что реакция диэтилфосфита с фенилазидом в присутствии каталитических количеств уголята не проходит.

Экспериментальная часть

Натриевые соли диалкилфосфорил-N-фенилтриазенов (I) получены при добавлении фенилазида по каплям к диалкилфосфиту натрия в эфире. При этом наблюдалось разогревание реакционной смеси, и окраска раствора становилась светло-бурой. Через сутки эфирные растворы натриевых солей в случае дипропил- или дибутилфосфорилтриазенов упаривались в вакууме. В случае диэтил- или диизопропилфосфорилтриазенов при добавлении фенилазида Na-соли диалкилфосфита в эфире, сначала образуется гомогенный раствор, из которого через 1—2 часа выпадает осадок натриевой соли.

Пример. Натриевая соль диэтилфосфорил-N-фенилтриазена получена из 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита, 2,3 г (0,1 моля) натрия и 1,9 г (0,1 моля) фенилазида в 30 мл эфира. Выпавшие кристаллы отделены, промыты эфиром; вес 19,2 г (68,5%; т. пл. 145,0—145,5°). Соль очищалась пересаживанием петролейным эфиром (т. кип. 37—62°) из сухого хлороформа. Она растворима в спирте, диоксане, воде (раствор имеет щелочную реакцию), нерастворима в бензоле, нерастворима в петролейном эфире.

Натриевые соли дипропил- и диизопропилфосфорилтриазенов очищались аналогично. Натриевая соль дибутилфосфорил-N-фенилтриазена перекристаллизована из петролейного эфира.

Получение свободных диалкилфосфорил-N-фенилтриазенов (II). Метод А (через триэтиламониевые соли диалкилфосфитов). При добавлении фенилазида к смеси диалкилфосфита и триэтиламина видимых изменений не наблюдается. Лишь в случае диметилфосфита протекает бурная реакция (через 5—10 мин. после сливания реагентов). Поэтому фенилазид добавлялся по каплям к раствору диметилфосфита и триэтиламина в эфире. После стояния в течение 1—2 суток летучие продукты удалялись в вакууме.

Диметилфосфорил-N-фенилтриазен получен из 2,2 г (0,02 моля) диметилфосфита, 2,0 г (0,02 моля) триэтиламина в 5 мл абс. эфира и 2,4 г (0,02 моля) фенилазида. Кристаллический остаток, полученный после удаления летучих продуктов, отжимался на пористой пластинке. Получено 1,4 г (30,4%) бесцветных кристаллов в форме игл. Вещество выжималось петролейным эфиром из хлороформа. При определении температуры плавления капилляр с веществом был опущен в серную кислоту, нагретую до 90°.

Диэтилфосфорил-N-фенилтриазен получен из 4,1 г (0,03 моля) диэтилфосфита, 3,0 г (0,03 моля) триэтиламина и 3,6 г (0,03 моля) фенилазида. Кристаллы отжимались на пористой пластинке (3,0 г 50%); т. пл. 81—83°. После двух пересаживаний петролейным эфиром из хлороформа получено чистое вещество — бесцветные пятиугольные пластинки, растворимые в эфире, спирте, водном растворе едкого кали, нерастворимые в воде, водном растворе поташа и петролейном эфире.

Диизопропилфосфорил-N-фенилтриазен получен из 3,3 г (0,02 моля) диизопропилфосфита, 2,0 г (0,02 моля) триэтиламина и 2,4 г (0,02 моля) фенилазида. Маслообразный остаток удалось закристаллизировать частичным испарением раствора в петролейном эфире и очистит перекристаллизацией из хлороформа при испарении над парафином.

Метод Б. Эфирные растворы натриевых солей диалкилфосфорил-N-фенилтриазенов упаривались в вакууме, остаток растворялся в воде, и примеси экстрагировались бензолом. Свободные фосфорилтриазены выделялись подкислением разбавленной соляной кислотой до слабо кислой реакции по конго.

Дибутилфосфорил-N-фенилтриазен получен из 1,340 г Na-соли дибутилфосфорил-N-фенилтриазена и 0,247 г ледяной уксусной кислоты (эквимольные количества) в 8 мл эфира. Выпавший осадок ацетата натрия отделен через 4 часа; эфир и летучие примеси удалены в вакууме (под конец 2 мм, 40°). Получено 1,128 г густой жидкости светло-бурого цвета; n_D^{20} 1,5220; растворима в органических растворителях, нерастворима в воде.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, ДАН, 96, 991 (1954); ² М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, ДАН, 106, 473 (1956). ³ М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 790; В. А. Гиляров, Тр. 1-й конф. химии и применению фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, 1957, стр. 275. ⁴ А. Е. Арбузов, Сборн. реф. 6 Менделеевского съезда, ч. 2, Харьков, 1932, стр. 124. ⁵ O. Foss, Acta Chem. Scandinavica, 1, 8 (1947). ⁶ М. И. Кабачник, ДАН, 83, 407 (1952).

Н. С. КОЗЛОВ и О. К. КОЗЬМИНЫХ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПАРА-, НИТРО-, АМИНО- И СУЛЬФАМИДОПРОИЗВОДНЫХ 2-ФЕНИЛХИНОЛИНА И 2-ФЕНИЛ-5,6-БЕНЗОХИНОЛИНА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 1 III 1957)

Нитро- и аминопроизводные 2-фенилхинолина и 2-фенил-5,6-бензохинолина описаны в литературе (¹⁻³) в виде единичных представителей, а сульфидопродукты этого ряда в литературе не рассматривались. Тем не менее, известно значительное антибактериальное действие некоторых аминов (⁴) и сульфамидов (^{4,5}) хинолинового ряда.

Для получения нитропродуктов 2-фенилхинолина нами был применен известный метод (⁶⁻⁹) совместной каталитической конденсации ацетилена ароматическими аминами и ароматическими альдегидами, посредством которого синтезированы вещества I—III (табл. 1). В реакцию конденсации

Таблица 1

Вещество, его эмпирическая формула	Т. пл., °С	Вычислено (%)			Найдено (%)			Т. пл. пикрата, °С	Рт платиновых, %	
		С	Н	N	С	Н	N		выч.	найд.
6-метокси-2-(4 ¹ -нитрофенил)-хинолин $C_{16}H_{13}O_3N_2$	156—157	68,56	4,31	9,99	68,54	4,54	9,93	222—224 (разл.)	20,11	19,91
6-этокс-2-(4 ¹ -нитрофенил)-хинолин $C_{17}H_{15}O_3N_2$	140—141	69,37	4,79	9,51	68,67	4,41	10,12	187—188	19,65	19,96
2-(4 ¹ -нитрофенил)-5,6-бензохинолин $C_{15}H_{11}O_3N_2$	196,5—197	75,98	4,02	9,32	69,43	4,66	9,64	142—143	19,31	19,50
6-метокси-2-(4 ¹ -аминофенил)-хинолин $C_{16}H_{13}O_2N_2$	220—221	76,77	5,63	11,19	76,18	4,21	9,52	189—190 (разл.)	21,44	19,30
6-этокс-2-(4 ¹ -аминофенил)-хинолин $C_{17}H_{15}O_2N_2$	188—189	77,24	6,10	10,59	76,02	4,22	9,41	203—205 (разл.)	20,79	21,23
2-(4 ¹ -аминофенил)-5,6-бензохинолин $C_{15}H_{11}O_2N_2$	218—219	84,41	5,22	10,36	77,47	5,85	10,57	181—182	20,53	20,56
					77,48	6,32	10,38			20,69
					84,51	5,29	10,37			20,38
					84,59	5,49	10,26			20,24



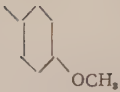
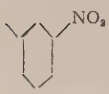
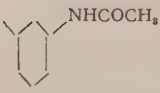
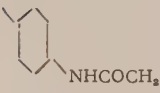
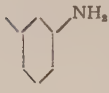
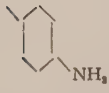
Примечание. Температура плавления ацетильных производных: IV — 234—235°, V — 229°, VI — 251°.

и вводились *n*-нитробензальдегид и ароматические амины: *n*-анизидин, метидин и 2-нафтиламин. Полученные нитросоединения нами превращались в амины обычными методами восстановления, причем выделены вещества IV—VI (табл. 1). Из полученных аминов был синтезирован ряд сульфамидопродуктов 2-фенилхинолина и 2-фенил-5,6-бензохинолина соединения VII—XXX, табл. 2) путем конденсации в среде пиридина соединений нами аминов с хлорангидридами различных сульфокислот: бензолсульфохлоридом, β-пиридинсульфохлоридом, *n*-метоксибензолсульфохлори-

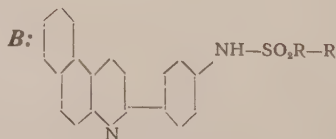
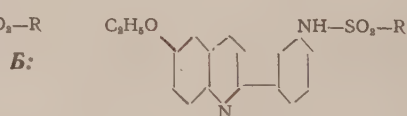
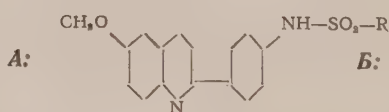
дом, *m*-нитробензолсульфохлоридом, *m*- и *p*-ацетиламинобензолсульфохлоридами.

Все перечисленные соединения (I—XXX, табл. 1 и 2) в литературе не описаны.

Таблица 2

R	А				Б				В			
	№ соединения	Т. пл., °С	N _{выч.} %	N _{найд.} %	№ соединения	Т. пл., °С	N _{выч.} %	N _{найд.} %	№ соединения	Т. пл., °С	N _{выч.} %	N _{найд.} %
	VII	222—223	7,17	7,33 7,44	VIII	206—207	6,92	7,05 6,91	IX	229—230	6,82	6,87 6,69
	X	224—225	10,73	10,63 10,67	XI	215— 215,5	10,36	10,28 10,41	XII	241 (разл.)	10,21	10,14 10,03
	XIII	182—183	6,66	6,45 6,37	XIV	232—233	6,44	6,38 6,23	XV	229—230	6,36	6,44 6,54
	XVI	179—180	9,65	9,50 9,76	XVII	206—207	9,34	9,37 9,53	XVIII	228—229	9,22	9,11 9,27
	XIX	213—214	9,39	9,43 9,48	XX	209—211	9,10	8,79 8,92	XXI	250 (разл.)	8,98	9,20 9,15
	XXII	243—244	9,39	9,28 9,10	XXIII	227—228	9,10	9,33 9,37	XXIV	215—216	8,98	8,79 8,90
	XXV	225—226	10,36	10,51 10,31	XXVI	211—212	10,17	9,91 10,00	XXVII	254—255	9,87	10,08 10,06
	XXVIII	255—257 (разл.)	10,36	10,28 10,10	XXIX	226—227	10,17	10,37 10,39	XXX	225—227	9,87	9,60 9,85

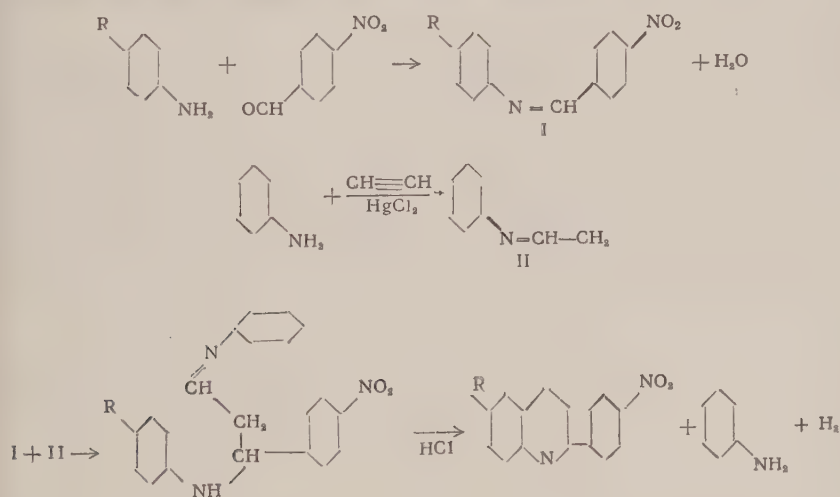
Примечание. Для VIII, XI, XV и XVI $S_{\text{выч.}}$ соответственно, 7,92; 7,90; 7,27 и 7,96%; $S_{\text{найд.}}$ 7,78; 7,98; 7,54 и 7,57%.



В настоящей работе нам удалось значительно усовершенствовать предложенный ранее Н. С. Козловым (¹⁰, ¹¹) метод синтеза 2-фенил-производных хинолина, исходя из ацетилена, ароматических аминов и альдегидов. Сущность метода заключается в том, что смесь первичного ароматического амина

г-мол.) с ароматическим альдегидом (1 г-мол.) в присутствии катализатора насыщается ацетиленом. Согласно нашим представлениям о механизме реакции, половинное количество ароматического амина (1 г-мол.), взаимодействуя с ароматическим альдегидом, образует шиффово основание; другая половина этого же ароматического амина, взаимодействуя с ацетиленом, образует соответствующее моноэтилиденное основание. Затем получившиеся основания взаимодействуют друг с другом, образуя промежуточный продукт, который в одном случае был выделен и было установлено его строение (¹²). Масса, в которой образовался промежуточный продукт, далее подвергается циклизации термическим методом или нагреванием с 10% соляной кислотой, и промежуточный продукт превращается в 2-фенилпроизводные хинолинового ряда.

В практике проведения подобных синтезов нами было обнаружено, что все ароматические амины одинаково активно реагируют с ацетиленом — наиболее активным оказался анилин. Образующее анилином и ацетиленом моноэтилиденанилиновое основание наиболее энергично взаимодействует с тем или иным шиффовым основанием, а образующийся промежуточный продукт обладает большой способностью к циклизации в хинолиновое основание. Исходя из этого, мы разработали новую методику синтеза фенилхинолиновых оснований, а именно: получив шиффово основание из любого ароматического альдегида и ароматического амина, мы добавляли к нему эквимолекулярное количество анилина, и полученную реакционную массу в присутствии катализатора насыщали ацетиленом. Замена половинного количества ароматического амина на анилин делает синтезы фенилхинолиновых оснований еще более доступными, увеличивает выход продукта и подтверждает прежние представления Н. С. Козлова (^{13,14}) о механизме этих синтезов. Отсюда реакции синтеза нитропроизводных 2-фенилхинолина 5,6-бензохинолина имеют следующий механизм:



Описание методики

Нитропроизводные 2-фенилхинолина получались по следующей методике. Вначале из ароматического амина и *p*-нитробензальдегида, взятых эквимолекулярных отношениях, в спиртовых растворах при нагревании получалось шиффово основание в виде кристаллического продукта. К основанию Шиффа, растворенному в толуоле, добавлялось эквимолекулярное количество анилина катализатор — сулема (в количестве 10% от общей массы), и смесь насыщалась ацетиленом 15—20 час. при нагревании на водяной бане до 80—90°. В конце насыщения к массе добавлялась смесь конц. соляной кислоты и спирта (в отношении 1 : 2), и масса нагревалась 30 мин. на

водяной бане. Толуоловый слой сливался, а спиртовый раствор после охлаждения выделял кристаллический осадок солянокислой соли продукта, который отделялся, очищался кристаллизацией из спирта и растворялся в пиридине. Пиридин переводил продукт из соли в основание, которое затем кристаллизовалось из ацетона или пиридина. Выход чистого нитрооснования составлял не менее 50—60%. Восстановление нитропроизводных в аминопроизводные 2-фенилхинолина велось оловом в конц. соляной кислоте с добавлением небольшого количества спирта по мере загустения смеси. Восстановление происходило в течение 10—15 час. при нагревании на водяной бане. Затем масса нейтрализовалась конц. раствором едкого натра, осадок отделялся, высушивался, и продукт экстрагировался ацетоном в аппарате Сокслета. Продукт очищался кристаллизацией из ацетона или пиридина.

Сульфамиды получались по методике, описанной в литературе (^{15, 16}). Хлорангидриды сульфокислот синтезировались по методам, описанным в литературе (¹⁶⁻²⁰).

Полученные нитросульфамиды (XVI—XVIII) нами были переведены в аминопроизводные восстановлением железом в ледяной уксусной кислоте, причем были получены вещества, совершенно идентичные соединениям XXV—XXVII, которые были в свою очередь получены гидролизом ацетил-аминосульфамидов (XIX—XXI). Этот факт свидетельствует о правильности предполагаемого строения сульфамидов.

Молотовский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
26 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. von Miller, F. Kinkel, Ber., 18, 1902 (1885). ² W. von Miller, F. Kinkel, Ber., 20, 1919 (1887). ³ N. Gallo, Gazz. Chim. Ital., 81, 327 (1951). ⁴ B. L. Freedlander, A. Furst, D. Balcom, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 81, 66 (1952). ⁵ P. B. Marshall, J. Pharmacol., 84, 1 (1945). ⁶ Н. С. Козлов, О. Е. Костромина, Сборн. статей по общей химии, Изд. АН СССР, 2, 1953, стр. 931. ⁷ Н. С. Козлов, Л. Ю. Пинегина, ЖОХ, 26, 247 (1956). ⁸ Б. И. Ардашев, Усп. хим., 23, 45 (1954). ⁹ Б. И. Ардашев, ДАН, 92, 1175 (1953). ¹⁰ Н. Козлов, ЖОХ, 8, 413 (1938). ¹¹ Н. Козлов, О. Е. Костромина, Сборн. статей по общей химии, Изд. АН СССР, 2, 1953, стр. 934. ¹² Л. Ю. Пинегина, Кандидатская диссертация, Молотов, 1955. ¹³ Н. С. Козлов, Зап. Белар. АН, 5, 149—166 (1936). ¹⁴ Б. И. Ардашев, Уч. зап. Ростов-на-Дону унив., 25, Тр. хим. фак., 7, 79 (1955). ¹⁵ Е. Ю. Цеханович, Кандидатская диссертация, Свердловск, 1951. ¹⁶ Е. Ю. Цеханович, И. Я. Постовский, В. Ф. Дегтярев, ЖОХ, 25, в. 6, 1169 (1955). ¹⁷ E. H. H. F. Carten, J. Am. Chem. Soc., 62, 511 (1940). ¹⁸ J. English et al., J. Am. Chem. Soc., 68, 1039 (1946). ¹⁹ W. Jacrols, J. Am. Chem. Soc., 39, 2428 (1917). ²⁰ Синтезы органических препаратов, сборн., 1, ИЛ, 1949, стр. 466.

О. П. КОЗЬМИНА, В. И. КУРЛЯНКИНА и Е. Н. МАТВЕЕВА

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ РАСПАД ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком В. А. Кarginым 28 XI 1956)

Эфиры целлюлозы в виде пленок, покрытий и других изделий под влиянием атмосферы и нагревания теряют эластичность и механическую прочность, что связано с активной ролью кислорода (1-4). В этой статье сообщаются некоторые результаты исследований окисления эфиров целлюлозы молекулярным кислородом.

Эфиры целлюлозы и целлюлоза, из которой они были приготовлены, нагревались (не выше 200°) в сосуде с пористым дном в токе воздуха, кислорода и инертного газа. Для учета поглощения кислорода окисление эфиров

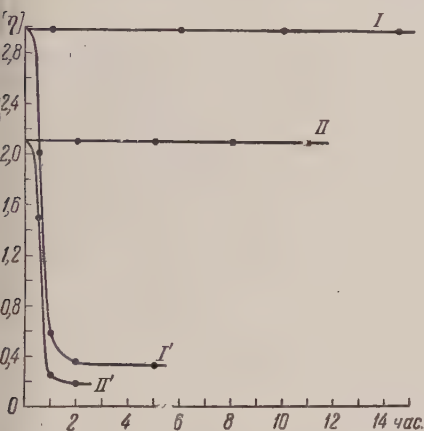


Рис. 1

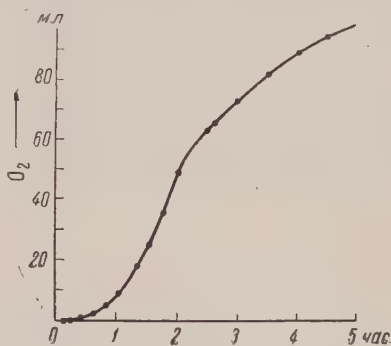


Рис. 2

Рис. 1. Термоокислительный распад эфиров целлюлозы: I и I' — характеристическая вязкость ацетилцеллюлозы при 200° (I — в азоте, I' — в кислороде); II и II' — то же при 140° (II — в азоте, II' — в кислороде)

Рис. 2. Скорость поглощения кислорода при окислении этилцеллюлозы при 130° (на 1,5 г этилцеллюлозы)

проводилось в замкнутой системе с внутренней циркуляцией газов через поглотители с целью очистки кислорода от летучих продуктов реакции.

Эти опыты подтверждают, что причина термического распада эфиров целлюлозы кроется в окислении их кислородом (рис. 1).

О скорости и степени деструкции можно судить как по изменению вязкости растворов эфиров целлюлозы, так и по количеству поглощенного кислорода и летучих продуктов окисления. Поглощение кислорода обычно характеризуется интегрального типа кривыми (рис. 2).

Для реакции окисления эфиров целлюлозы кислородом характерно наличие периодов индукции, продолжительность которых зависит от температуры и сроков предварительного хранения эфира. При окислении эфиров целлюлозы снижается их степень полимеризации, отщепляются эфирные

группы и возникают карбонильные и карбоксильные группы в молекуле эфиров.

Старение и термоокислительный распад этилцеллюлозы. Исследовалась техническая этилцеллюлоза, очищенная и переосажденная (при постоянном режиме осаждения) с содержанием зольных примесей около 0,01%.

Этилцеллюлоза медленно окисляется кислородом уже при комнатной температуре, причем возникают перекисные группировки в ее молекуле и выделяется ацетальдегид.

Если разложить перекисные группы у длительно хранившихся образцов этилцеллюлозы, то вновь появляются индукционные периоды окисления, отсутствующие у длительно хранившихся образцов (рис. 3).

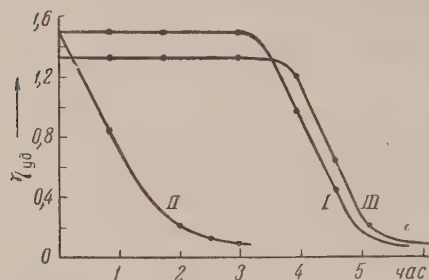


Рис. 3. Влияние перекисных групп в этилцеллюлозе на скорость ее термоокислительного распада (при 130°): I — удельная вязкость через месяц после приготовления образца, II — то же, через два года, III — то же, после снятия (разложения) перекисных групп

Термоокислительный распад этилцеллюлозы достигает большой скорости при 125—140° и сопровождается образованием жидких и газообразных продуктов: ацетальдегида (главный продукт), этилформиата, этилового спирта, муравьиной кислоты, двуокиси углерода, а при окислении образцов, содержащих до 0,5% золы, образуется еще в небольшом количестве метилглиоксаль. Все указанные продукты выделены при фракционной разгонке на вакуумной колонке и охарактеризованы.

Количество ацетальдегида и этоксильных групп в этиловом спирте и этилформиате, образовавшихся при реакции, соответствует снижению процента этоксила.

Характеристика этилцеллюлозы до и после окисления приведена в табл. 1.

Таблица 1

Этилцеллюлоза	Выход, %	Т. пл., С.	[η]	Мол. вес. $1 \cdot 10^3$	Элементарный состав, %			Этоксил, %	Карбоксил, %		Группы альдегидные, %	Группы углекислых эфиров, %
					С	Н	О		всего	урон.		
Исходная	—	185	1,65	45	56,77	9,09	34,14	47,1	0,11	0,05	нет	нет
Окисленная	93	125	0,11	—	54,47	8,36	37,16	36,9	—	—	—	—
а. Фракция водонерастворимая (после диализа)	64	134	0,12	2	—	—	—	38,0	1,35	1,0	2,7	0,2
б. Фракция водорастворимая	27	83	—	—	—	—	—	31,7	6,6	2,1	6,5	0,3

Примечание. Общее содержание карбоксиллов определялось потенциометрическим титрованием в спиртовом растворе альдегидных групп — по йодным числам, мол. вес — методом седиментаций на ультрацентрифуге; [η] — характеристическая вязкость в растворе ацетона.

Спектральный анализ также показал увеличение карбонильных и гидроксильных групп в окисленной этилцеллюлозе.

Подобно этилцеллюлозе окисляются кислородом и претерпевают деструкцию метил-, бензил-, аллилцеллюлозы и другие простые эфиры с отщеплением эфирных групп и выделением соответственно формальдегида, бензальдегида, акролеина в качестве главных продуктов реакции.

Окисление сложных эфиров целлюлозы. Сложные эфиры целлюлозы разрушаются при более высоких температурах. При окислении ацетилцеллюлозы сравнительно легко отщепляется одна ацетильная группа на глюкозное звено в виде уксусной кислоты и ацетальдегида. Иначе окисляются эфиры целлюлозы высших алифатических кислот — пропионовые и масляноуксусные (содержащие 46% масляной и 18% уксусной). Пропионовые эфиры при этом выделяют преимущественно ацетальдегид и пропионовую кислоту, а также уксусную кислоту; тобутираты дают смесь кислот пропионовой, масляной и уксусной в соотношении 6 : 2 : 1) и соответствующих альдегидов. Кислоты и альдегиды разделялись при фракционной разгонке и методом хроматографической адсорбции, причем альдегиды разделялись посредством их 2,4-динитрофенилгидразонов.

Во всех случаях по ходу окисления сложных эфиров выделяются окись азота (диокись углерода в соотношении 1 : 2).

Аналогичным путем происходит окисление эфиров целлюлозы кислотом при облучении ультрафиолетовым светом.

Процесс окисления изучается также на эфирах глюкозы и целлобиозы, которые, подобно эфирам целлюлозы, расщепляются по эфирным группам с выделением соответствующих летучих продуктов.

Окисление эфиров целлюлозы и сахаров предотвращается добавками антиокислителей.

В ы в о ы

1. Старение и термоокислительный распад эфиров целлюлозы являются следствием окисления их атмосферным кислородом, протекающим через стадию образования и распада перекисей.

2. При окислении алькоксильные группы простых эфиров отщепляются в виде соответствующих альдегидов и спиртов, а сложно-эфирные группы в виде кислот, входящих в состав эфиров, а также кислот и альдегидов с меньшим на единицу числом С-атомов, чем в кислотной группе эфира.

3. В молекулах эфиров по мере отщепления эфирных групп накапливаются карбоксильные и карбонильные группы.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
28 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Данилов, О. П. Козьмина, ЖОХ, 18, 1823 (1948). ² L. F. McBurney, E. F. Evans, Ind. and Eng. Chem., 41, 1251, 1260 (1949). ³ А. А. Фрейман и соавт., ЖПХ, 24, 490 (1951); 25, 626 (1952). ⁴ G. C. Decroes, I. W. Tamblay, J. Polym. Sci., 6, 127, 185 (1952).

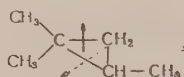
М. Ю. ЛУКИНА, С. В. ЗОТОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИРОВАННОГО УГЛЯ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

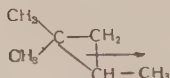
Неоднократно отмечалось, что циклопропан и его гомологи в присутствии некоторых катализаторов (окись алюминия⁽¹⁻³⁾, силикагель^(4,5), платиновая чернь^(6,1)) способны претерпевать изомеризацию в олефины. Следует отметить, что не во всех описанных случаях достаточно четко идентифицированы углеводороды, получающиеся в результате изомеризации, и кроме того часто противоречивы данные, касающиеся условий проведения реакций.

Изучая гидрогенолиз углеводородов ряда циклопропана⁽⁷⁻⁹⁾ в присутствии палладированного и платинированного угля, мы решили выяснить, могут ли эти катализаторы вызывать изомеризацию трехчленного цикла. Объектом настоящего исследования был 1,1,2-триметилциклопропан; реакция проводилась в проточной системе в отсутствие водорода (в токе азота) при температуре 220° и объемной скорости пропускания углеводорода, равной 0,2 час⁻¹.

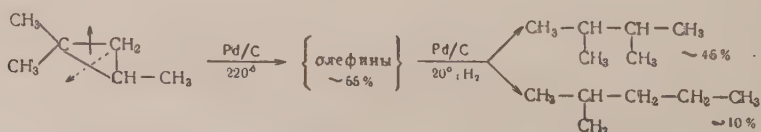
Было найдено, что палладированный уголь в этих условиях вызывает изомеризацию 1,1,2-триметилциклопропана в смесь олефинов. Изомеризация проходит приблизительно на 55%, причем разрывается главным образом связь между наиболее и наименее гидрогенизированными углеродными атомами кольца и в меньшей степени — другая связь, прилегающая к четвертичному углеродному атому.



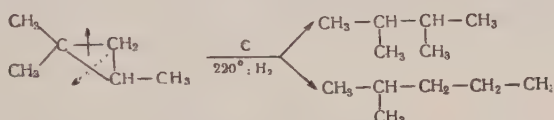
Связь между двумя наиболее гидрогенизированными углеродными атомами — та связь, которая разрывается при гидрогенолизе, — остается при изомеризации незатронутой.



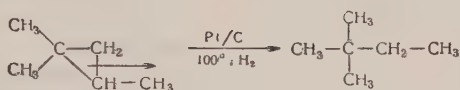
Для более четкого определения направления разрыва трехчленного кольца при изомеризации мы гидрировали получающиеся олефины и разгоняли продукт гидрирования на эффективной колонке. Реакцию можно представить следующей схемой:



По имеющимся у нас данным платинированный уголь ведет себя в этой реакции аналогично палладированному; экспериментальный материал, относящийся к этому катализатору, будет опубликован позже. Мы изучили также поведение 1,1,2-триметилциклопропана в токе азота той же температуре и объемной скорости в присутствии активированного угля — носителя, употребляемого для приготовления платиновых и палладиевых катализаторов. Оказалось, что уголь является еще более активным изомеризирующим агентом, чем эти катализаторы. Так, в присутствии угля 1,1,2-триметилциклопропан нацело переходил в смесь олефинов, гидрированием которой и перегонкой было выделено ~80% 2,3-диметилбутана и ~20% 2-метилпентана. Мы исследовали также поведение 1,1,2-триметилциклопропана, пропуская его в тех же условиях над активированным металлом, но не в токе азота, а в токе водорода. Оказалось, что в этих условиях, помимо изомеризации 1,1,2-триметилциклопропана, происходило гидрирование смеси образовавшихся олефинов. Следует отметить, что уголь не являлся активным катализатором гидрирования и заметно отравлялся по мере пропускания углеводорода. Только при пропускании малых порций углеводорода с первого раза получался предельный катализат. Для получения 25 мл предельного катализата потребовалось три последовательных пропускания через свежую порцию активированного угля. Разгонка полученного катализата показала, что при этом образовалась смесь 2,3-диметилбутана и 2-метилпентана. Таким образом, схема процесса такова:



Сравнение этой реакции с реакцией гидрогенолиза 1,1,2-триметилциклопропана (?) в присутствии платинированного угля позволяет сделать следующие выводы.



1. При каталитическом присоединении водорода к алкилциклопропанам могут иметь место два процесса: реакция гидрогенолиза трехчленного цикла с разрывом кольца и реакция изомеризации в олефины с последующим их гидрированием.
2. Гидрогенолиз алкилциклопропанов не идет через промежуточную изомеризацию их в олефины; в противном случае конечные продукты обеих реакций были бы одинаковыми.
3. Активированный уголь может катализировать не только реакцию изомеризации алкилциклопропанов, но и реакцию гидрирования образующихся при этом олефиновых углеводородов.

Экспериментальная часть

Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного угля. В каталитическую трубку помещалось 50 мл 20% палладированного угля, приготовленного по методике Зелинского (10). Катализатор восстанавливался в токе водорода при 300°, после чего температура снижалась до намеченной, подача водорода прекращалась, и водород, адсорбированный катализатором, вытеснялся с его поверхности определенной порцией 1,1,2-триметилциклопропана, которая при этом частично гидрировалась и затем отбрасывалась. После этого над катализатором с объемной скоростью 0,2 час⁻¹ в слабом токе азота

пропускался 1,1,2-триметилциклопропан. Катализат имел n_D^{20} 1,3940 и интенсивно обесцвечивал бромную воду. После гидрирования в утке при комнатной температуре в присутствии палладированного угля 78,0 г смеси разгонялось на колонке эффективностью в 100 т. т. Результаты разгонки представлены в табл. 1 и на рис. 1 (кривая *a*); в табл. 2 даны константы исходного 1,1,2-триметилциклопропана и углеводородов, которые могут присутствовать в смеси.

Таблица 1

Фракция	Количество, г	Т. кип., °С (при 760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
I	8,9	48,6—52,0	1,3800	0,6790
II	20,4	52,0—52,8	1,3860	0,6944
III	10,9	52,8—57,6	1,3810	
IV	25,4	57,6—57,7	1,3750	0,6612
V	4,6	57,7—59,8	1,3730	0,6565
VI	1,4	59,8—61,0	1,3717	0,6537*
VII	5,3	61,0—86,4	1,3730	0,6548

Примечание. Потери 1,1 г.

* В перегонную колбу добавлено 20 мл *n*-октана в качестве вытеснителя.

Из сравнения данных табл. 1 и 2 можно заключить, что фракция IV представляет собой 2,3-диметилбутан, фракция VI и отчасти фракция VII — 2-метилпентан. Фракция II является не вошедшим в реакцию 1,1,2-триметил-

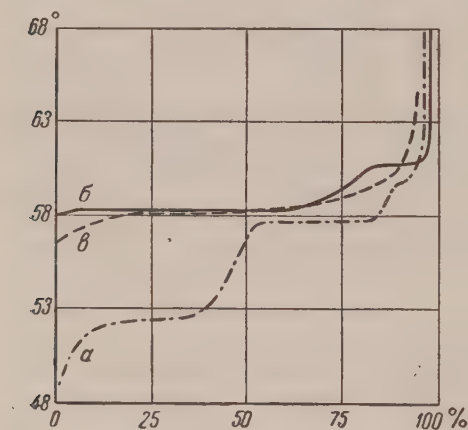


Рис. 1

циклопропаном, фракция III и V — переходные. Фракция I содержит 1,1,2-триметилциклопропан в незначительных количествах 2,2-диметилбутана, который мог образоваться вследствие гидрогенолиза 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладия и водорода. Таким образом, судя по данным разгонки, изомеризация прошла приблизительно на 55%. Из этого количества примерно 45% 2,3-диметилбутана и около 10% 2-метилпентана.

Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии активированного угля. Активированный уголь был подвергнут предварительной обработке, обычно применяемой нами при приготовлении катализаторов — платинированного и палладированного угля. Методика обработки состояла в нагревании с раствором щелочи, тщательном промывании водой до нейтральной реакции, нагревании с разбавленной азотной кислотой, тщательном отмывании дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод с дифениламином и высушивании угля. Зольность угля 0,2%. Активность по эфиру 24%.

Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана проводилась точно так же, как это описано выше, n_D^{20} изомеризата 1,4035. После гидрирования в утке в присутствии палладированного угля продукта изомеризации 28,2 г смеси углеводородов разгонялись на колонке эффективностью в 100 т. т. Результаты разгонки приведены в табл. 3 и на рис. 1 (кривая *b*).

Сравнение данных табл. 3 с константами, приведенными в табл. 2, показывает, что фракция II представляет собой 2,3-диметилбутан, фракция IV в основном является 2-метилпентаном, фракция III — промежуточной

Таблица 2

Углеводород	Т. кип., °С (при 760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
1,1,2-триметилциклопропан	52,5	1,3862	0,6947
2,2-диметилбутан (II)	49,741	1,36876	0,6491
2,3-диметилбутан (II)	57,988	1,37495	0,6616
2-метилпентан (II)	60,271	1,37145	0,6581

Таким образом, судя по данным разгонки, изомеризация в присутствии активированного угля прошла нацело. Гидрированный изомеризат представляет собой смесь ~80% 2,3-диметилбутана и ~20% 2-метилпентана.

Гидрирование 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии активированного угля. Опыты проводились при температуре 220° и объемной скорости 0,2 час⁻¹, аналогично описанному выше, с той только разницей, что 1,1,2-триметилциклопропан пропускался над активированным углем в токе водорода. Результаты опытов приведены в табл. 4. 28,0 мл соединений катализатор разгонялись в колонке эффективностью в 50 т.т.

Результаты разгонки приведены в табл. 5 и на рис. 1 (кривая в).

Таблица 3

Фракция	Количество, г	Т. кип., °С (при 760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
I	1,3	58,0—58,2	1,3751	0,6624
II	16,5	58,2	1,3750	0,6616
III	6,5	58,2—60,7	1,3746	0,6595*
IV	2,9	60,7	1,3725	0,6556
V	1,0	60,7—81,8	1,3721	0,6550

Примечание. Потери 0,9 г.

* В перегонную колбу добавлено 20 мл *n*-октана в качестве вытеснителя.

Таблица 4

№ экп.	Количество взято: 0 1,1,2-триметилциклопропана, мл	Катализатор			
		n_D^{20}	d_4^{20}	анилиновая точка	реакция с бромной водой
1	2	1,3748	0,6606	71,4	не обесцвеч.
2	3	1,3745	0,6602	—	—
3	6	1,3750	0,6612	69,8	" "
4	30	1,3750*	—	—	" "

* Даны константы катализатора, полученного трехкратным пропусканием над активированным углем.

Таблица 5

Фракция	Количество, мл	Т. кип., °С (при 760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	5,0	56,5—57,9	1,3750	0,6616
2	7,5	57,9—58,1	1,3749	0,6612
3	3,5	58,1—58,5	1,3745	0,6610
4	3,0	58,6—59,1	1,3739	0,6589
5	3,0	59,1—60,3	1,3735	0,6571

Сравнение данных табл. 5 и 2 показывает, что фракции №№ 1, 2 и 3 представляют собой в основном 2,3-диметилбутан, во фракциях №№ 4 и 5 содержится смесь 2,3-диметилбутана и 2-метилпентана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

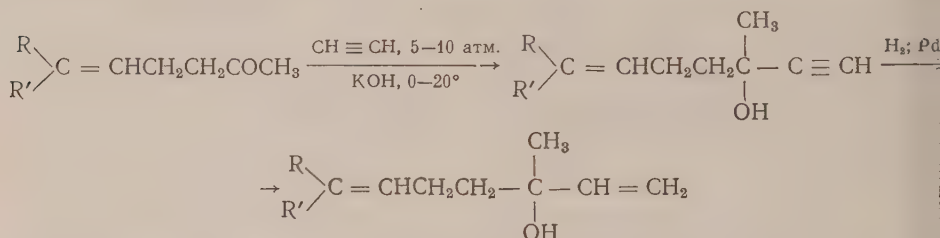
- В. Н. Ипатьев, В. Гун, ЖРФХО, 35, 603 (1903).
- Н. А. Розанов, ЖРХО, 38, 175 (1916).
- А. А. Петров, ДАН, 73, 1205 (1950).
- R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Voord, J. Am. Chem. Soc., 74, 287 (1952).
- Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 6, 1118.
- С. Танатар, Zs. f. phys. Chem., 41, 735 (1902).
- Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 878.
- М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, 97, 683 (1954).
- Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 11, 1399.
- Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 2, М.—Л., 1941, стр. 151.
- F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, 1953, p. 37.

Академик И. Н. НАЗАРОВ, Б. П. ГУСЕВ, С. М. МАКИН,
В. Б. МОЧАЛИН, И. И. НАЗАРОВА, В. П. ВИНОГРАДОВ,
Б. К. КРУПЦОВ, О. А. ШАВРЫГИНА и Д. В. НАЗАРОВА

КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА С МЕТИЛГЕПТЕНОНОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ

СИНТЕЗ ЛИНАЛООЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

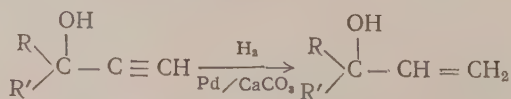
В нашей лаборатории несколько лет назад был разработан простой метод синтеза разнообразных ацетиленовых спиртов путем конденсации под влиянием порошкообразного едкого кали альдегидов и кетонов с ацетиленом при небольшом давлении (5—10 атм.) (1). Представляло интерес применить этот метод для конденсации ацетилена с метилгептеноном и подобными ему кетонами (2), для получения соответствующих ацетиленовых спиртов, из которых частичным гидрированием с Pd-катализатором легко могут быть получены линалоол и его аналоги:



До настоящего времени такие конденсации обычно осуществлялись под влиянием металлического натрия в растворе жидкого аммиака, и выход гидролиналоола, например, при этом составлял около 80% (3).

Оказалось, что метилгептенон и его разнообразные аналоги под влиянием порошкообразного едкого кали чрезвычайно легко конденсируются с ацетиленом под давлением 5—10 атм. при температуре 0—20° и дают соответствующие третичные ацетиленовые спирты почти с количественным выходом (выше 90%). Указанная конденсация может осуществляться и без давления ацетилена, однако реакция в этом случае проходит в несколько раз медленнее и с меньшими выходами ацетиленовых спиртов (60—80%).

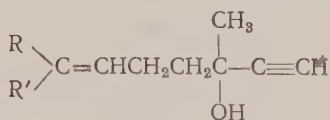
Раньше в нашей лаборатории было показано (4), что ацетиленовые спирты, содержащие незамещенный ацетиленовый водород, гидрируются в присутствии палладия на углекислом кальции или омедненной цинковой пыли строго избирательно, и при этом получают соответствующие виниловы



С другими катализаторами (Ni, Pt) ацетиленовые спирты гидрируют смешанно (неизбирательно) и поэтому они непригодны для получения чистых виниловых спиртов.

Аналогичная картина наблюдается и при гидрировании описанных выше ацетиленовых спиртов, получаемых конденсацией ацетилена с метилгепте-ном и его аналогами. В присутствии Pd-катализатора эти ацетиленовые спирты также гидрируются строго избирательно, образуя линалоол и его аналоги почти с теоретическим выходом. Контроль чистоты виниловых спир-

Таблица 1

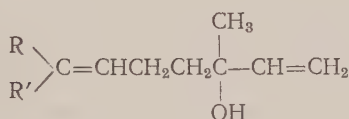


№ п.п.	R	R'	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Анализ *, %				Выход %
						найд.	выч.	найд.		выч.		
								С	Н	С	Н	
I	H	H	56—58/10	1,4530	0,8804	38,09	38,14	76,98	9,74	77,36	9,74	83
II	CH ₃	H	66—67/8	1,4570	0,8774	42,87	42,76	78,20	10,21	78,17	10,20	83
III	CH ₃	Cl	81—82/3	1,4800	1,0260	47,79	47,62	62,81	7,66	62,60	7,53	90
IV	CH ₃	CH ₃	81—82/10	1,4634	0,8788	47,63	47,44	78,90	10,45	78,94	10,52	92
V	CH ₃	C ₂ H ₅	81—83/2	1,4629	0,8826	51,87	51,99	79,52	11,17	79,52	10,84	91
VI	CH ₃	изо-C ₂ H ₅	84—85/2	1,4642	0,8738	56,84	56,67	79,81	11,10	80,00	11,11	90
VII	CH ₃	трет.-C ₄ H ₉	100—104/8	1,4680	0,8772	61,48	61,23	80,32	11,46	80,41	11,33	91
VIII	изо-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	92/1,5	1,4610	0,8687	66,04	65,84	80,78	11,41	80,70	11,61	93
IX	(CH ₃) ₃		89—91/1	1,4925	0,9409	59,25	59,09	81,30	10,44	81,25	10,41	87
X	3-метил-дегидро-линалоол		104—106/13	1,4684	0,8886	52,01	51,99	79,53	11,12	79,45	10,90	88

* Повторные анализы всюду опущены.

ов (линалоола и его аналогов) производился с помощью ацетиленовой пробы (с аммиачным раствором окиси серебра или меди), чувствительность которой определялась специальными опытами и составляла 0,2—0,3%. При

Таблица 2



№ п.п.	R	R'	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Анализ, %				Выход, %
						найд.	выч.	найд.		выч.		
								С	Н	С	Н	
XI	H	H	54—55/10	1,4500	0,8549	39,64	39,74	75,99	11,30	76,12	11,19	95
XII	CH ₃	H	58—60/8	1,4492	0,8488	44,23	44,35	77,33	11,50	77,07	11,51	97
XIII	CH ₃	Cl	65—66/3	1,4787	1,0060	49,03	49,22	61,69	8,63	61,89	8,59	93
XIV	CH ₃	CH ₃	80—81/10	1,4622	0,8664	48,95	48,97	77,64	11,86	77,80	11,68	96
XV	CH ₃	C ₂ H ₅	80—82/2	1,4622	0,8653	53,75	53,58	78,76	12,09	78,51	11,98	95
XVI	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	87—88/3	1,4632	0,8575	58,48	58,27	78,97	12,00	79,12	12,09	95
XVII	CH ₃	трет.-C ₄ H ₉	103—104/9	1,4659	0,8632	62,88	62,82	79,85	12,20	79,64	12,24	96
XVIII	и-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	92/1,5	1,4610	0,8579	67,50	67,44	79,85	12,52	80,00	12,45	95
XIX	(CH ₃) ₃		88—89/1	1,4918	0,9227	60,97	60,63	80,15	11,28	80,47	11,32	92
XX	3-метил-лилли-налоол		86—88/7	1,4678	0,8746	53,43	53,59	78,40	12,00	78,57	11,98	91

гидрировании ацетиленовых спиртов с Pd-катализатором ацетиленовая проба всегда исчезает в теоретическом пункте, т. е. когда присоединяется строго одна молекула водорода. Полученные в настоящей работе ацетиленовые спирты сведены в табл. 1.

Частичным гидрированием указанных выше ацетиленовых спиртов Pd-катализатором были получены линалоол и его аналоги, представленные в табл. 2.

Экспериментальная часть

Все конденсации метилгептенона и его аналогов с ацетиленом под давлением проводились в стальном реакторе емкостью 2 или 6 л (1). Избирательное гидрирование полученных таким образом ацетиленовых спиртов проводилось без растворителя в присутствии небольших количеств палладия на углекислом кальции в стальном реакторе под давлением водорода 3—5 атм. (количество больше 200 г) или в обычной стеклянной «утке» (количество меньше 200 г).

Дегидролиналоол (IV). В 6-литровый стальной реактор загружено 3500 мл сухого эфира, 360 г порошкообразного едкого кали и 20 мл этилового спирта. При энергичном перемешивании смесь насыщена ацетиленом при 0° и давлении 6 атм., которое поддерживалось в течение всего опыта. В течение 1,5 часа в реактор внесено 680 г метилгептенона, после чего перемешивание реакционной массы продолжалось еще 3 часа. Температура к концу опыта медленно поднималась до 20°. Затем давление ацетилена спущено и к смеси при перемешивании добавлено 720 мл воды. Эфирный слой отделен, а водный слой экстрагирован эфиром. Соединенные эфирные вытяжки нейтрализованы углекислым газом и высушены сульфатом магния. После перегонки получено 759 г (92%) дегидролиналоола (IV) с т. кип. 81—82°/10 мм; n_D^{20} 1,4634; d_4^{20} 0,8788.

Линалоол (XIV). 740 г дегидролиналоола гидрировались в присутствии 1,2 г Pd/CaCO₃-катализатора (содержание около 5% Pd) в автоклаве емкостью 2 л при 20—35° и давлении водорода 1—3 атм. Через 2 часа 20 мин поглотилось 110 л водорода (теоретическое количество), ацетиленовая проба стала отрицательной и гидрирование прервано, катализатор отфильтрован, а продукт перегнан в вакууме. Получено 713 г (95%) линалоола (XIV) с т. кип. 81—82°/10 мм; n_D^{20} 1,4622.

3-Метилдегидролиналоол (X). Смесь 160 г порошкообразного едкого кали, 2000 мл сухого эфира и 20 мл этанола насыщена ацетиленом при 0° и давлении 7,5 атм.

В течение 40 мин. добавлено 204 г 2,3-диметил-2-гептен-6-она и затем перемешивание продолжалось еще 5 час. После обычной обработки и перегонки получено 206 г (88%) 3-метилдегидролиналоола (X) с т. кип. 104—106°/13 мм; n_D^{20} 1,4687 (5).

3-Метиллиналоол (XX). 35 г 3-метилдегидролиналоола гидрировались в стеклянной «утке» в присутствии 0,1 г Pd/CaCO₃-катализатора. После поглощения 5300 мл водорода (19°; 730 мм) гидрирование прервано. Катализатор отфильтрован и продукт разогнан. Получено 32,1 г (91%) 3-метиллиналоола (XX) с т. кип. 86—88°/7 мм; n_D^{20} 1,4678 (5).

2-хлор-6-метил-2-октен-7-ин-6-ол (III). Смесь 350 г порошкообразного едкого кали, 2000 мл сухого эфира и 20 мл этанола насыщена ацетиленом при 8° и давлении 6 атм. В течение 2,5 час. в реактор введено 355 г 2-хлор-2-гептен-6-она и перемешивание продолжалось еще 2 часа. После обычной обработки получено 377,5 г 2-хлор-6-метил-2-октен-7-ин-6-ола (III) с т. кип. 81—82°/3 мм; n_D^{20} 1,4800.

При гидрировании 100 г этого спирта в присутствии Pd/CaCO₃-катализатора поглотилось 1450 мл водорода (19°; 746 мм), после чего гидрирование прервано. Катализатор отфильтрован и продукт перегнан в вакууме. Получено 93,6 г (93%) 2-хлор-6-метил-2,7-октадиен-6-ола (XIII) с т. кип. 65—66°/3 мм; n_D^{20} 1,4787.

2,2,3,7-Тетраметил-3-нонен-8-ин-7-ол (VII). 120 г порошкообразного едкого кали, 1500 мл сухого эфира и 15 мл этанола насыщены

ацетиленом при -10° и давлении 6,5 атм. В течение 1 часа в реактор внесено 90 г 2,2,3-триметил-3-октен-7-она и перемешивание продолжалось еще 3 часа. После обычной обработки выделено 95 г (91%) 2,2,3,7-тетраметил-3-октен-8-ин-7-ола (VII) с т. кип. $100-101^{\circ}/8$ мм; n_D^{20} 1,4680.

48,5 г этого спирта (VII) гидрировались водородом в присутствии Pd/CaCO₃-катализатора. После поглощения 6300 мл водорода (20° , 728 мм) гидрирование прервано. Получено 47,5 г (96%) 2,2,3,7-тетраметил-3,8-нонен-7-ола (XVII) с т. кип. $103-104^{\circ}/9$ мм; n_D^{20} 1,4659.

4-Метил-1-циклогексиден-5-гексин-4-ол (IX). 130 г порошкообразного едкого кали, 900 мл сухого эфира и 15 мл этанола насыщены ацетиленом при 0° и давлении 9 атм. В течение 30 мин. в реактор внесено 100 г 1-циклогексиденпентан-4-она и перемешивание продолжалось еще 3 часа. После обычной обработки выделено 100,3 г (87%) 4-метил-1-циклогексиден-5-гексин-4-ола (IX) с т. кип. $89-91^{\circ}/1$ мм; n_D^{20} 1,4925.

При селективном гидрировании 23,1 г ацетиленового спирта (IX) в присутствии Pd/CaCO₃-катализатора (гидрирование прервано, когда поглощено 3050 мл водорода при 19° и 725 мм) получено 21,5 г (92%) 4-метил-1-циклогексиден-5-гексен-4-ола (XIX) с т. кип. $88-89^{\circ}/1$ мм; n_D^{20} 1,4918.

Аналогичным образом были получены и другие соединения, приведенные в табл. 1 и 2.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Назаров и сопр., ЖОХ, 23, 1900 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 960, 70. ² И. Н. Назаров и сопр., ДАН, 114, № 2 (1957). ³ L. Ruzicka, V. Forasir, Helv. chim. Acta, 2, 182 (1919). ⁴ И. Н. Назаров и сопр., Изв. АН СССР, ХН, 1946, 305. ⁵ J. R. Naves, Ам. пат. 2589275 (1952), Chem. Abstr. 47, 6976 (1953).

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Н. С. КОЧЕТКОВА

СИНТЕЗ АЛКИЛФЕРРОЦЕНОВ РЕАКЦИЕЙ ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА

Нами ⁽¹⁾ впервые была описана реакция алкилирования ферроцена галоидными алкилами в присутствии безводного хлористого алюминия. В качестве растворителя был использован избыток галоидного алкила.

В настоящей работе нам удалось провести ту же реакцию, не прибегая к избытку галоидного алкила, и тем самым увеличить выход моно- и диалкилпроизводных ферроцена. В качестве растворителя применялся *n*-гептан или абсолютный петролейный эфир (т. кип. 60—80°).

Прямым алкилированием ферроцена галоидными алкилами (хлористым метилом, хлористым изопропилом) или непредельными углеводородами (этиленом) мы получили неизвестные ранее алкилферроцены: метилферроцен, диметилферроцены, изопропилферроцен, диизопропил-ферроцены, изомерные диэтилферроцены, обе алкильные группы которых находятся в одном ядре цикlopентадиена.

Изомерные алкилферроцены разделены хроматографически на безводной окиси алюминия. При этом мы использовали автоматический проточный рефрактомер ПРА-25 системы И. В. Обреимова, В. И. Дианова-Клокова и Е. А. Шибалова ⁽²⁾.

Сравнение и.-к. спектров изомерных диэтилферроценов, полученных нами (I и II) и диэтилферроцена, полученного одним из нас и Волькенштейном восстановлением диацетилферроцена III ⁽⁴⁾, дало следующие результаты.

Диэтилферроцен III, содержащий этильные группы в разных кольцах цикlopентадиенила ⁽⁴⁾ не имеет характеристических частот в области 1000—1200 см⁻¹. Диэтилферроцены I и II имеют частоты 998 и 1107 см⁻¹, кроме того вещество II имеет еще частоту 1277 см⁻¹ большой интенсивности (последняя полностью отсутствует в веществах I и III); следовательно, I и II являются изомерами III, т. е. содержат обе этильные группы в одном ядре цикlopентадиена. Метил- и диметил-ферроцены, изопропил и диизопропилферроцены также имеют характеристические частоты в области 1000 см⁻¹ и 1107 см⁻¹ (характерны для самого ферроцена и его монозамещенных).

Таким образом, введение первой алкильной группы в ядро цикlopентадиена, так же как это имеет место в ароматическом ряду, облегчает вступление второго алкила в то же кольцо цикlopентадиенила; при этом получается смесь диалкилферроценов с заместителями в одном ядре.

Экспериментальная часть

Метилферроцен. В раствор 40 г ферроцена в 325 мл *n*-гептана пропускался ток газообразного хлористого метила, полученного по методике, описанной в ⁽³⁾, из 820 г безводного хлористого цинка, 525 мл конц. HCl, 105 мл метилового спирта. Постепенно при нагревании до 55—60° вводилось 30 г хлористого алюминия. Нагревание продолжено в течение 5 ч. После разложения обычным способом, выделено 20,4 г жидких продуктов.

* Измерение и.-к. спектров выполнено Л. А. Козициной и Б. В. Локшиным, которым авторы приносят свою благодарность.

реакции и возвращено 10 г непрореагировавшего ферроцена. Из жидких продуктов путем фракционированной перегонки с последующей перекристаллизацией из абс. этилового спирта получено 1,5 г метилферроцена. т. пл. 118—119°.

Найдено %: C 65,77; 65,80; H 5,87; 5,91; Fe 28,30; 28,26
C₁₁H₁₂Fe. Вычислено %: C 65,95; H 6,15; Fe 27,95

Метилферроцен — желтые пушистые пластинки, почти без запаха; растворим во всех обычных органических растворителях, нерастворим в воде. В спирте растворим заметно легче, чем ферроцен. Получено 3,2 г смеси изомеров диметилферроцена, т. кип. 127—128°/13 мм, $n_D^{20} = 1,6001$, $d_4^{20} = 1,2646$

Найдено %: C 67,33; 67,48; H 6,56; 6,51; Fe 25,95; 25,91
C₁₂H₁₄Fe. Вычислено %: C 67,32; H 6,55; Fe 26,13

Диметилферроцен — темно-красная жидкость с камфорным запахом, хорошо растворимая в обычных органических растворителях, нерастворимая в воде.

Кроме того, получено 4,3 г смеси других жидких продуктов метилирования ферроцена, т. кип. 130—150°/13 мм, которые не подвергались подробному изучению.

Изомеры диэтилферроцена. Аналогично из 40 г ферроцена, растворенного в 300 мл петroleйного эфира, 20 мл бромистого этила и 10 г хлористого алюминия в тех же условиях при температуре 50—60° и продолжительности опыта 5—6 час. получено: жидких продуктов 8,8 г, вернулось обратно непрореагировавшего ферроцена — 22,6 г (средний выход продуктов алкилирования, считая на исходный ферроцен (17,4 г) и полученный диэтилферроцен составляет 39%). Из них моноэтилферроцена получено 4,2 г, т. е. 18,5% теории.

Разделение продуктов реакции проводилось путем последовательного хроматографирования фракций, кипящих в пределах: 106—108°/5 мм, 118—123°/15 мм и 125—140°/15 мм на безводной окиси алюминия вышеописанным способом. Получены:

Этилферроцен $n_D^{20} = 1,6010$; $d_4^{20} = 1,2628$ (1,4). $MR_{\text{найд}} = 58,06$.

Диэтилферроцен I $n_D^{20} = 1,5822$; $d_4^{20} = 1,2002$. $MR_{\text{найд}} = 67,35$.

Найдено %: C 69,16; 69,24; H 7,39; 7,21; Fe 22,94; 22,73

Диэтилферроцен II $n_D^{20} = 1,5850$; $d_4^{20} = 1,2041$. $MR_{\text{найд}} = 67,35$.

Найдено %: C 69,35; 69,37; H 7,28; 7,25; Fe 22,85; 22,91
C₁₄H₁₈Fe. Вычислено %: C 69,51; H 7,40; Fe 23,09

Изопропилферроцен. Аналогично из 40 г ферроцена, растворенного в 300 мл абс. петroleйного эфира, 20 мл хлористого изопропила, 7,5 г безводного хлористого алюминия, после обработки обычным способом получено 7,33 г жидких продуктов. Вернулось 26,7 г непрореагировавшего ферроцена. Разделение жидких продуктов реакции проводилось путем последовательного хроматографирования фракций, кипящих в пределах: 106—107°/3 мм; 115—120°/3 мм, 120—140°/3 мм на безводной окиси алюминия вес 50 г, высота слоя 40 см, растворитель *n*-гептан с применением автоматического проточного рефрактометра ПРА-25 (2). Получено 2,3 г изопропилферроцена, $n_D^{20} = 1,5897$; $d_4^{20} = 1,2230$. $MR_{\text{найд}} = 62,92$.

Найдено %: C 68,58; 68,49; H 7,09; 7,07; Fe 23,49; 24,37
C₁₂H₁₆Fe. Вычислено %: C 68,50; H 7,06; Fe 24,44

Изопропилферроцен — темно-красная жидкость с характерным камфорным запахом, хорошо растворимая в обычных органических растворителях, нерастворимая в воде.

Так же получено 3,3 г диизопропилферроцена $n_D^{20} = 1,5815$; $d_4^{20} = 1,2160$

Найдено %: С 70,80; 71,01; Н 7,84; 7,76; Fe 21,29; 21,31
C₁₆H₂₂Fe. Вычислено %: С 71,15; Н 8,16; Fe 20,56

Темно-красная жидкость с характерным камфорным запахом, хорошо растворимая в обычных органических растворителях, нерастворимая в воде.

Поступило
12 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, 99, № 3 (1956). ² В. И. Дининов-Клоков, Е. А. Шибалов, Измерит. техн., № 2, 2 (1955). ³ Синтезы органических препаратов, сборн. 1, М., 1949, стр. 480. ⁴ А. Н. Несмеянов, Н. Д. Волькенгау, ДАН, 97, № 3 (1956).

Р. Д. ОБОЛЕНЦЕВ и Б. В. АЙВАЗОВ

К ВОПРОСУ О ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ИХ СМЕСИ С СЕРАОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 25 XII 1956)

Многочисленные попытки выделить из сернистых нефтей и получаемых из них нефтепродуктов ароматические углеводороды, не содержащие сераорганических соединений, с помощью таких адсорбентов, как силикагель и алюмогель, не увенчались успехом⁽¹⁻³⁾. Поэтому представляется целесообразным сообщить о некоторых результатах проведенных нами исследований.

С целью выяснения условий хроматографического выделения ароматических углеводородов из их смеси с сераорганическими соединениями, входящими в состав лигроинокеросиновых дистиллятов, т. е. в состав относительно высококипящих фракций нефти, мы испытали ряд адсорбентов, выпускаемых отечественной промышленностью — силикагели, окись алюминия и активированные угли. Испытание проводилось с искусственными смесями. Для оценки адсорбирующей способности взятых нами адсорбентов был избран метод фронтальной хроматографии. Адсорбция производилась из растворов испытуемых веществ в техническом изооктане в стеклянных колонках высотой 50 см и диаметром 1 см, и из величины удерживаемого объема определялась величина удельной адсорбции (табл. 1).

Из рассмотрения табл. 1 следует, что испытанию подвергались типичные полярные адсорбенты (силикагели), неполярные адсорбенты (угли) занимающая промежуточное положение окись алюминия. Приведенные

Таблица 1

Удельная адсорбция некоторых ароматических углеводородов и сераорганических соединений из их растворов в техническом изооктане (в мм/г) *

Адсорбенты	Адсорбируемые вещества							
	ароматические углеводороды			сераорганические соединения				
	н-бутилбензол (а) **	нафталин (б)	α-метилнафталин (в)	ди-н-бутилсульфид (А)	ди-н-нонилсульфид (Б)	н-пропилифенилсульфид (В)	ди-н-бутилди-сульфид (Г)	бензилмеркаптан (Д)
Силикагели:								
ШСМ	0,21	0,49	0,49	0,35	0,10	0,49	0,29	0,99
МСМ	—	0,44	0,64	0,56	—	—	0,50	0,98
АСМ	0,66	0,24	0,86	0,90	0,52	1,08	0,63	1,46
Окись алюминия для хроматографии	0,09	0,09	0,18	0,08	0,03	0,05	0,14	0,20
Угли:								
АР	0,44	0,46	0,35	0,18	0,06	0,44	0,20	0,88
БАУ	—	0,74	1,23	1,67	0,44	1,38	1,02	1,54

* Во всех случаях начальная концентрация растворов составляла 300 мм/л.

** а—в и А—Д соответствуют буквам на рис. 1.

в таблице значения удельной адсорбции колеблются в широких пределах и зависят от природы как адсорбентов, так и адсорбируемых веществ, причем в ряде случаев удельная адсорбция ароматических углеводородов значительно отличается от удельной адсорбции сераорганических соединений.

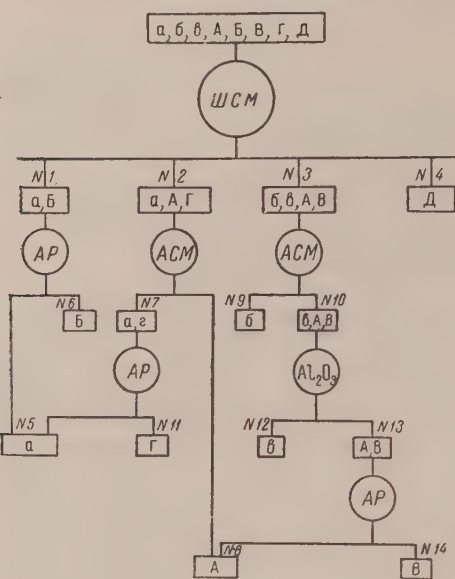


Рис. 1. Возможная схема хроматографического разделения смеси ароматических углеводородов и сераорганических соединений: а — *n*-бутилбензол, б — нафталин, в — метилнафталин, А — ди-*n*-бутилсульфид, Б — ди-*n*-нонилсульфид, В — *n*-пропилфенилсульфид, Г — ди-*n*-бутилдисульфид, Д — бензилмеркаптан. ШСМ — силикагель марки ШСМ, АСМ — силикагель марки АСМ, АР — уголь марки АР, Al_2O_3 — окись алюминия «для хроматографии»; 1—14 — номера фильтратов

ди-*n*-бутилдисульфида и бензилмеркаптана, растворенных в техническом изоктане. Концентрация каждого компонента смеси была равна 300 мМ/л. Эта смесь в количестве 20 мл нанесена на силикагель марки ШСМ, которым была заполнена стеклянная колонка высотой 1 м и диаметром 10 мм. После вымывания адсорбированных веществ смесью изоктана с ацетоном взятых в отношении 15 : 1 по объему, было получено три хроматографических фильтрата — № 1, 2 и 3. Фильтрат № 4, содержащий бензилмеркаптан, был получен в результате вымывания его чистым ацетоном. Фильтрат № 1 был нанесен на уголь марки АР, которым была заполнена стеклянная колонка, аналогичная указанной выше. После вымывания изоктаном были получены два фильтрата: № 5, содержащий *n*-бутилбензол, и № 6, содержащий ди-*n*-нонилсульфид. Фильтраты № 2 и 3 были отхроматографированы на силикагеле марки АСМ, в результате чего были получены фильтраты № 7, 8, 9 и 10. Фильтраты № 7 и 10 были отхроматографированы соответственно на угле АР и окиси алюминия с маркой «для хроматографии». При этом были получены фильтраты № 5, 11, 12 и 13. Последний был затем отхроматографирован на угле АР, в результате чего был получен фильтрат № 14, содержащий изогексилфенилсульфид в смеси с α -метилнафталином. Результаты хроматографирования сведены в табл. 2, рассмотрение которой сви-

В качестве примера рассмотрим хроматографическое разделение сложной смеси, состоящей из ароматических углеводородов и сераорганических соединений для случая, когда изотермы адсорбции пересекаются и отсутствует взаимное влияние компонентов смеси. В рассматриваемом случае значения удельной адсорбции, приведенные в табл. 1, однозначно характеризуют порядок выхода компонентов хроматографируемой смеси, а также ориентировочно указывают на возможную полноту разделения. Применяя различные адсорбенты, осуществляя последовательно многократное хроматографирование, можно достигнуть полного разделения хроматографируемой смеси. Один из вариантов возможной схемы такого хроматографирования приведен на рис. 1.

Экспериментальная проверка одного из вариантов схемы хроматографического разделения, приведенной на рис. 1, была сделана нами на примере искусственной смеси, состоящей из *n*-бутилбензола, нафталина, α -метилнафталина, ди-*n*-бутилсульфида, ди-*n*-нонилсульфида, изогексилфенилсульфида*

* Специальными опытами было проверено, что значения удельной адсорбции изогексилфенилсульфида и *n*-пропилфенилсульфида на испытанных адсорбентах были практически одинаковы.

гательствует о недостаточно полном хроматографическом разделении взятой нами смеси. Сравнительно небольшие выходы выделенных компонентов смеси объясняются расходом вещества на анализ в процессе контроля хроматографических фильтратов. В чистом виде были выделены только *n*-бутил-

Таблица 2

Результаты хроматографирования искусственной восьмикомпонентной смеси ароматических углеводов и сераорганических соединений

Хроматографируемые смеси	Марки адсорбентов	Хроматографические фильтраты		
		№	состав	выход в % от содержания в исходной смеси
Исходная смесь	ШСМ	1	—	—
		2	—	—
		3	—	—
Фильтрат № 1	АР	4	бензилмеркаптан	72
		5	<i>n</i> -бутилбензол	35
Фильтрат № 2	АСМ	6	ди- <i>n</i> -нонилсульфид	48
		7	—	—
Фильтрат № 3	АСМ	8	ди- <i>n</i> -бутилсульфид	21
		9	смесь нафталина с ди- <i>n</i> -бутилсульфидом	81 (дисульфид)
Фильтрат № 7	АР	10	—	—
		5	<i>n</i> -бутилбензол	60
Фильтрат № 10	АI ₂ O ₃	11	ди- <i>n</i> -бутилдисульфид	следы
		12	смесь α-метилнафталина с ди- <i>n</i> -бутилдисульфидом	—
Фильтрат № 13	АР	13	—	—
		8	ди- <i>n</i> -бутилсульфид	24
		14	смесь α-метилнафталина с изогексилфенилсульфидом	—

бензол, бензилмеркаптан, ди-*n*-бутилсульфид и ди-*n*-нонилсульфид; α-метилнафталин, нафталин, изогексилфенилсульфид, а также ди-*n*-бутилдисульфид не были выделены в чистом виде, как это предполагалось по схеме, приведенной на рис. 1. Несоответствие схеме конечных результатов опытов можно объяснить пересечением изотерм адсорбции, а возможно, и взаимным влиянием разделяемых компонентов. Надо полагать, что для решения задачи разделения смеси ароматических углеводов и сераорганических соединений необходимо выполнение исследований по изучению изотерм адсорбции возможно большего числа упомянутых соединений.

Выделение *n*-бутилбензола из его смеси с ди-*n*-бутилсульфидом, ди-*n*-бутилдисульфидом и бензилмеркаптаном было нами достигнуто хроматографированием в аналогичных условиях на силикагеле марки АСМ. Вытеснение производилось раствором ацетона в техническом изооктане (1 : 15 по объему).

Хроматограмма, приведенная на рис. 2, убедительно показывает, что *n*-бутилбензол можно хорошо хроматографически выделить из его смеси с ди-*n*-бутилсульфидом, ди-*n*-бутилдисульфидом и бензилмеркаптаном, а также, надо полагать, из аналогичных смесей сераорганических соединений. В тех фильтратах, которые содержали *n*-бутилбензол, сераорганические соединения обнаружены не были, и, наоборот, в фильтратах, содержащих общую серу, отсутствовал *n*-бутилбензол.

Как и в предыдущем опыте, мы видим, что величина удельной адсорбции, полученная в определенных условиях, не всегда однозначно характеризует степень разделяемости хроматографируемых веществ, а также порядок их вымывания, и что имеет место взаимное влияние адсорбируемых веществ. Так, например, по величине удельной адсорбции на силикагеле АСМ, можно было ожидать, что *n*-бутилбензол трудно отделить от ди-*n*-бутилдисульфида. Однако опыт показывает, что *n*-бутилбензол вымывается в чистом виде и что ди-*n*-бутилдисульфид вымывается после выхода *n*-бутилбензола.

В условиях, аналогичных тем, в которых были произведены опыты с искусственными смесями, было произведено хроматографирование смеси ароматических углеводов и сераорганических соединений, выделенной

из фракции 194—214° туймазинской нефти хроматографическим путем (рис. 3). Из рассмотрения кривых следует, что значительная часть ароматических углеводородов выделяется без примеси сераорганических соединений. Следует отметить, что в тех фильтратах, показатель преломления

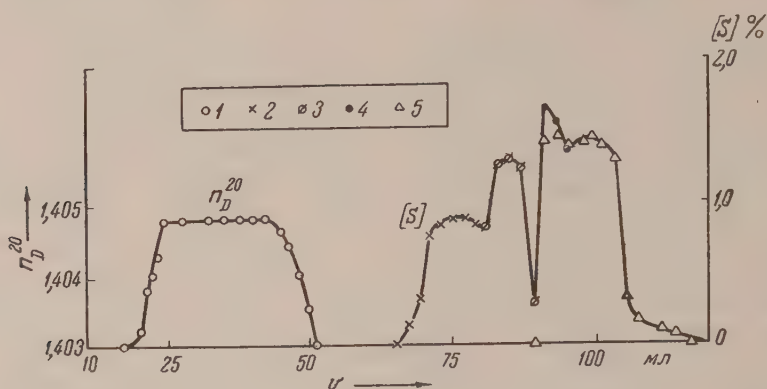


Рис. 2. Хроматограмма искусственной смеси *n*-бутилбензола и сераорганических соединений на силикагеле АСМ: 1 — *n*-бутилбензол, 2 — *n*-дибутилдисульфид, 3 — *n*-бутилсульфид, 4 — смесь сульфида с меркаптаном, 5 — бензилмеркаптан

которых был равен 1,4048, отсутствовали сераорганические соединения, формолитовая реакция была положительной, что указывало на выделение ароматических углеводородов без примеси сераорганических соединений

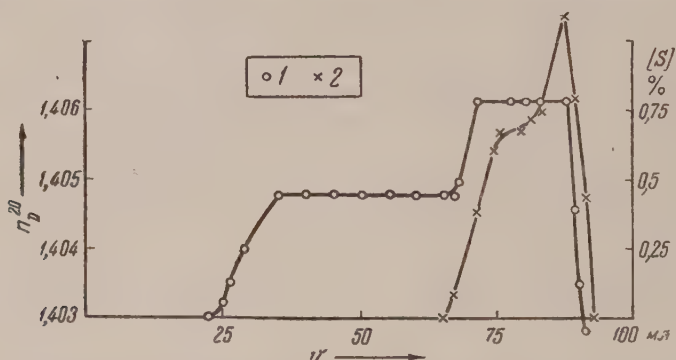


Рис. 3. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов и сераорганических соединений, выделенной из фракции туймазинской нефти 194—214°. Адсорбент — силикагель АСМ
1 — n_D^{20} , 2 — общая сера

Результаты хроматографирования как искусственных смесей, так и узкой фракции, выделенной из сернистой нефти, указывают на принципиальную возможность хроматографического разделения смесей ароматических углеводородов и сераорганических соединений, а также на необходимости дальнейшего систематического исследования этого вопроса.

В экспериментальной части работы принимала участие лаборант Г. П. Грибкова.

Отдел химии Башкирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Dinneen, C. Bailey, J. Smith, J. Ball, Anal. Chem., **19**, 992 (1947)
- ² D. Haresnape, F. Fidler, R. Lowry, Ind. and Eng. Chem., **41**, 2691 (1949)
- ³ А. С. Соснина, Тр. Инст. нефти АН СССР, **8**, 68 (1956).

М. И. ФАРБЕРОВ, К. А. МАЧТИНА и С. И. КРЮКОВ

ДВА МЕТОДА ТЕХНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕТИЛПЕНТАДИЕНА

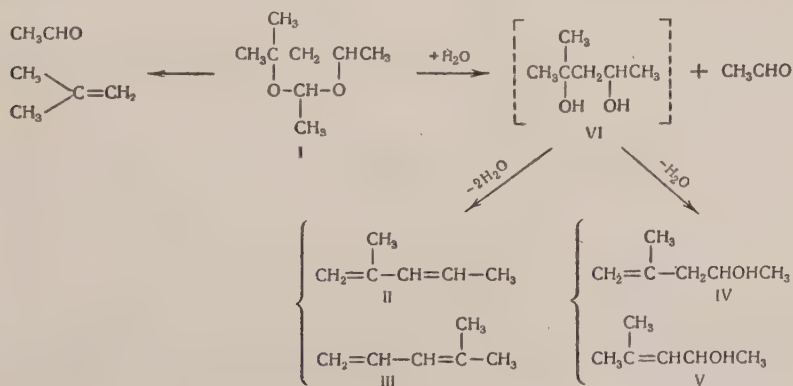
(Представлено академиком И. Н. Назаровым 15 I 1957)

Метилпентадиен является до сего времени технически мало доступным иеном. Единственным способом, который может иметь некоторое промышленное значение, является предложенный американскими авторами метод олучения метилпентадиена из ацетона через ряд стадий ⁽¹⁾. Между тем етилпентадиен представляет определенный технический интерес ввиду оивств его полимеров и сополимеров ⁽²⁾. В настоящей статье описываются ва разработанных нами метода технического синтеза метилпентадиена.

I. В нашей лаборатории подробно изучались реакции взаимодействия лефинов с альдегидами ⁽³⁾. При взаимодействии изобутилена с ацетальдеидом и в присутствии 1—2% -й серной кислоты основным продуктом реакции, получающимся с выходом 90% на прореагировавший альдегид, является 2,4,4,6-тетраметилдиоксан-1,3 (ТМД(I)). В литературе имеются казания о том, что алкилдиоксаны-1,3 могут служить исходными веществами для синтеза диенов ⁽⁴⁾.

Наши опыты показали, что при пропуске ТМД (I) в смеси с водяными арами при температуре 300—325° над катализатором метилпентадиен олучается с выходом до 75 мол. % на разложенный I. При этом образуется ва изомерных диена-2-метилпентадиен-1,3 (II) и 4-метилпентадиен-1,3 (III). Оба изомера весьма близки по физическим свойствам. Количественное пределение их в смеси основывается на различном отношении к малеино-ому ангидриду: II образует аддукт, а III — сополимер ⁽⁵⁾. В присутствии нгибиторов склонность III к полимеризации может быть подавлена, и он удет отделен от II. II и III получены в соотношении 45 : 55.

Кроме метилпентадиена, при контактном расщеплении I образуется в ебольшом количестве (3% на пропущенный I) смесь двух изомерных ме-илпененолов (IV и V). Имеет место также реакция крекинга I на исход-ые ацетальдегид и изобутилен. Нам представляется вероятной следующая хема контактного расщепления ТМД (I) в диен:



Вода, по-видимому, принимает участие в реакции и способствует гидролизу I на поверхности катализатора в промежуточный диол (VI). В момент своего образования VI дегидратируется с отщеплением одной или двух молекул воды и с образованием, соответственно, смеси двух изомерных метилпентенолов IV, V или диенов II, III.

В табл. 1 приведены данные одного из типичных балансовых опытов контактного расщепления I. Условия проведения реакции: температура 325°, объемная скорость 2,63, разбавление водяными парами 1 : 3. На контактирование подано 47,67 г I.

Таблица 1

	Выход в г на пропущ. I	Выход в мол. %	
		на пропущ. I	на разлож. I
Метилпентадиен	18,6	68,6	74,4
Изобутилен	3,28	17,7	19,2
Бутилены и пропилен	0,27	1,4	1,5
Уголь на катализаторе	0,052	0,2	0,2
„Обратный“ диоксан	2,3	4,8	—
Метилпентенол	1,01	3,0	—
Смола и потери	2,16	4,3	4,7
Всего . . .	47,67	100,0	100,0

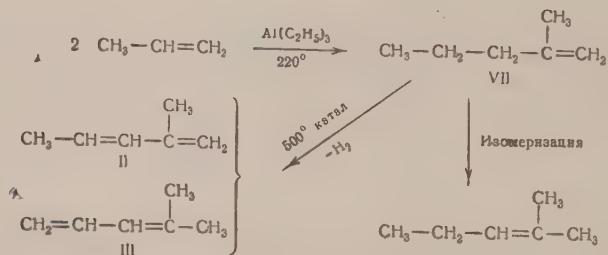
Таблица 2

	Выход в г на затрач. VII	Выход в мол. %	
		на пропущ. VII	на разлож. VII
Метилпентадиен	24,152	37,0	71,4
Изопрен	1,160	1,8	3,5
Изобутилен	2,210	3,4	6,6
Пропилен	0,880	1,3	2,5
„Обратный“ димер	31,260	—	—
Высшие углеводороды	0,930	1,4	2,7
Уголь на катализаторе	1,725	2,6	5,1
Потери	2,883	4,4	8,6
Всего . . .	65,2	—	100

II. Другим возможным техническим методом синтеза метилпентадиена является дегидрирование димера пропилена — 2-метилпентена-1 (VII). Этот димер может быть получен с выходами, близкими к количественным димеризацией пропилена по Циглеру ⁽⁶⁾ в присутствии триалкилалюминия как катализатора.

Опыты по каталитическому дегидрированию VII показали, что таким образом можно получить метилпентадиен (здесь также получается смесь изомеров II и III примерно в равных соотношениях) с выходом 35—38% на пропущенный и 70—75% на разложенный VII.

Интересно отметить, что при этом происходит значительная изомеризация VII с перемещением двойной связи внутрь молекулы и превращением 2-метилпентен-2 (VIII). Наряду с этим имеют место и некоторые побочные реакции крекинга VII и VIII с образованием изопрена (деметилирование пропилена, изобутилена и этилена):



Приводим типичный балансовый опыт дегидрирования 2-метилпентена (VII) (табл. 2). Условия опыта: температура 500°, объемная скорость 0,6; разбавление парами воды 1 : 1,75. В реакцию пропущено — 65,2 г VII

Экспериментальная часть

Контактные реакции проводились в электропечи блочного типа с кварцевой трубкой ($d = 17$ мм, $l = 900$ мм). Температура измерялась термометрами сверху и снизу контактного слоя и поддерживалась в пределах $\pm 2^\circ$. Исходные продукты I и VII подавались автоматическими датчиками в нужных соотношениях предварительно в испаритель — подогреватель, где пары вводились до температуры реакции. Контактный газ проходил холодильник, где значительная часть его конденсировалась; несконденсированный газ поступал в газометр. Полученный катализат разгонялся на фракции лабораторной колонке (33 т.т.). Во фракции $50-80^\circ$ определялось содержание диенов реакцией с малеиновым ангидридом в запаянных ампулах⁽⁷⁾. Анализ несконденсированного газа производился на аппарате Орса, а содержание диеновых углеводородов в нем — на приборе Бушмарина⁽⁸⁾.

При проведении балансовых опытов катализат тщательно осушался и разгонялся на прецизионной колонке (60 т. т.).

2,4,4,6-тетраметилдиоксан-1,3(I) применялся с т. кип. $139-141^\circ$; d_4^{20} 0,9039; n_D^{20} 1,4192 (3); 2-метилпентен-1 (VII) с т. кип. $60-62^\circ$, d_4^{20} 0,6813, n_D^{20} 1,3920). При контактном расщеплении I применялся селективный катализатор для превращения алкилдиоксанов в диены (разработанный одним из нас совместно с Г. И. Кишинским). При дегидрировании VII — стандартный катализатор для дегидрирования бутилена в дивинил (на основе окиси цинка).

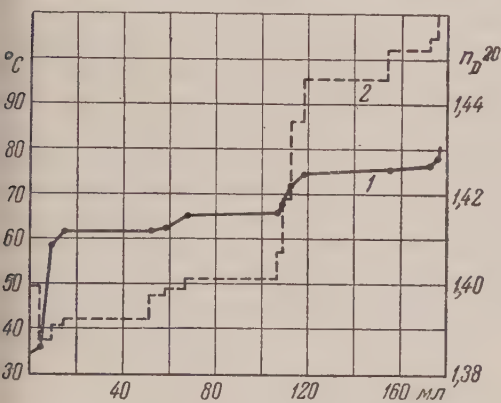


Рис. 2. График разгонки конденсата дегидрирования 2-метилпентана-1: 1 — температура кипения, 2 — n_D^{20}

число найдено 538—542, C_6H_{10} вычислено 546. Литературные данные для смеси изомеров: т. кип. $72,5-75,5^\circ$, n_D^{20} 1,4474⁽¹⁰⁾.

Количественное определение II и III. В охлажденную ампулу с навеской малеинового ангидрида в 5—7 мл толуола вносилась запаянная ампулка с навеской диена (0,5—0,7 г), заправленного гидрохиноном, и внутри разбивалась. Через три дня после выдерживания при комнатной температуре ампула вскрывалась. Толуол и непрореагировавший II отсасывались под вакуумом до постоянного веса. Т. пл. аддукта II с малеиновым ангидридом $57,8-58,2$; литературные данные 57° ⁽⁵⁾.

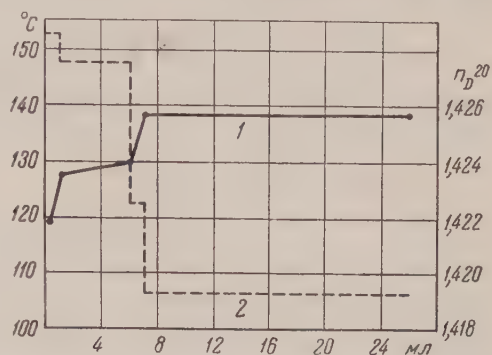


Рис. 1. График разгонки «обратного» тетраметилдиоксана: 1 — температура кипения, 2 — n_D^{20}

Объемная скорость определялась в миллилитрах подаваемого жидкого продукта I и VII на 1 мл катализатора в час. Разбавление водяными парами выражалось в объемных соотношениях исходных продуктов (I и VII) в жидком виде. Смесь изомерных метилпентадиенов с т. кип. $75,5-76^\circ$, d_4^{20} 0,7215, n_D^{20} 1,4462, водородное

Смесь изомерных метилпентенолов IV, V обнаружена во фракции 128—130° при разгонке «обратного» ТМД (рис. 1). Литературные данные: $t_{\text{кип.}}$ 130—130,5°⁽¹¹⁾. Содержание IV и V во фракции определенное как ацетилированием, так и по ненасыщенности (бромидом броматным методом) совпадает, а именно (соответственно): 75,5 и 76,4%. Получен ацетат с $t_{\text{кип.}}$ 142—143° при 742 мм, d_4^{20} 0,8852, n_D^{20} 1,4160, MR_D 40,2, вычислено 40,48. Литературные данные для ацетата IV⁽¹¹⁾ $t_{\text{кип.}}$ 150,1° при 763 мм, d_4^{20} 0,8852, n_D^{20} 1,4167.

2-метилпентен-2 (VIII) обнаружен при разгонке обратного димера (рис. 2); $t_{\text{кип.}}$ 67—67,5° при 760 мм, n_D^{20} 1,4008, d_4^{20} 0,6896. Литературные данные: $t_{\text{кип.}}$ 67,25° при 760 мм, n_D^{20} 1,4005, d_4^{20} 0,6904⁽⁹⁾.

Ярославский технологический
институт

Поступило
14 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. H. Staatterman, R. S. Morris, R. M. Stager, G. J. Pierotti, *Chem. Engin. Progr.*, **43**, 148 (1947). ² F. M. McMillan, E. F. Bishop, K. E. Marple, T. W. Evans, *Ind. Rubber World*, № 2, 663 (1946). ³ М. И. Фарберов, ДАН, **110**, 1005 (1956). ⁴ E. Arundale, R. A. Mikeska, *Chem. Rev.*, **51**, 505 (1952); *Усп. химии*, **23**, 223 (1954). ⁵ G. Bachman, G. Goebel, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 787 (1942). ⁶ K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **64**, 323 (1952). ⁷ И. Д. Волжинский, В. Н. Львов, В. О. Рейхсфельд, *Руководство к практическим занятиям в лаборатории СК*, 1955 стр. 66. ⁸ А. И. Гуляева и др., *Анализ полупродуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева*, 1952 стр. 262. ⁹ C. G. Schmitt, C. E. Voord, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 754 (1932). ¹⁰ Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг, В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, *ЖОХ*, **23**, 223 (1951). ¹¹ P. H. Williams, G. G. Eске, S. A. Ballard, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5738 (1950).

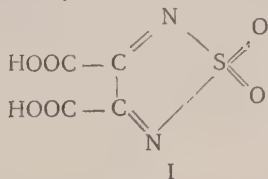
А. М. ХАЛЕЦКИЙ, В. Г. ПЕСИН и ЧЖОУ ЦИНЬ
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПИАЗТИОЛА
ОКИСЛЕНИЕ 3,4-БЕНЗ-1,2,5-ТИОДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 12 III 1957)

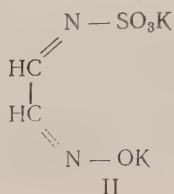
Ранее было показано, что пиазтиол и его производные, а также 1',2'-нафт-пиазтиол (1^{-3}) обладают наряду с ароматическими свойствами известной неопределенностью; неопределенный характер этих соединений однако не лишен известной специфичности. Так, некоторые реакции, характерные для этиленовых соединений, не удается осуществить в отношении пиазтиола (присоединение HCl, диеновый синтез). Кроме того, обнаружено, что неопределенность, установленная для самого пиазтиола, ослабляется в его 1,4-дихлорпроизводном, напротив — ароматический характер в последнем усиливается. Представляло в связи с этим интерес дальнейшее исследование неопределенных свойств пиазтиола и его производных, и для этой цели нами использовано окисление.

При окислении пиазтиола, 2-метил-, 2-хлор- и 1,4-дихлорпиазтиола перексусной кислотой наблюдалось преимущественное разрушение всей органической части молекулы (сера обнаружена лишь в виде сульфата аммония). При окислении 2-хлорпиазтиола наряду с сульфатом аммония выделено незначительное количество 2,4-динитрофенилгидразона предположительно гликолевого альдегида, а при окислении пиазтиола получено лишь незначительное указание на наличие альдегидной группы. Таким образом, перексусная кислота, способствующая образованию N-окисей гетероциклических соединений, при взаимодействии с пиазтиолом и его производными приводит преимущественно к разрушению органической части молекулы. Интересно отметить в связи с этим, что при нагревании 2-метилпиазтиола с 30% перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте не наблюдалось каких-либо заметных изменений (4).

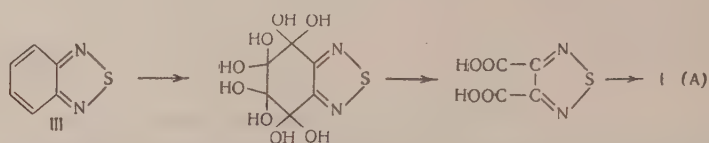
При окислении же пиазтиола перманганатом калия нами выделены два продукта; один, судя по данным анализа и способности образования двухметаллического производного, представляет собой, скорее всего, S-диоксид 1,3-тиодиазол-4,5-дикарбоновую кислоту, строения:



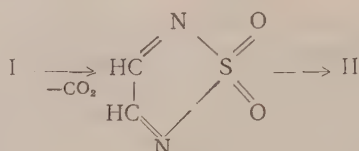
другой, ближе не исследованный, по данным анализа соответствует составу $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{SK}_2$, и строение его может быть предположительно представлено формулой:



Образование этих веществ может быть объяснено, если принять, что окисление перманганатом калия происходит через предварительное присоединение элементов перекиси водорода (по Вагнеру):



Одновременно происходит и дальнейшее окисление образовавшейся 2,1,3-тиодиазол-4,5-дикарбоновой кислоты по схеме:

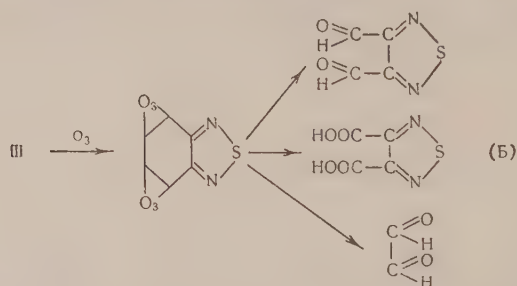


Таким же образом протекает и реакция окисления 2-метил- и 1',2'-нафтапиазтиолов.

Высказанные представления о механизме реакции окисления пиастиазола перманганатом калия как будто подтверждаются окислением 1,4-дихлорпиастиазола, который по сравнению с пиастиазолом проявляет значительно меньшую неопределенность; последнее находится в согласии с реакцией галогенирования. В то время как пиастиазол легко присоединяет хлор или бром, 1,4-дихлорпиастиазол в аналогичных условиях не присоединяет галогенов.

При окислении 1,4-дихлорпиастиазола перманганатом калия последний вступает в реакцию менее энергично, нежели пиастиазол; поэтому взаимодействие 1,4-дихлорпиастиазола с перманганатом калия пришлось проводить в несколько более жестких условиях. Возможно, что при этом процесс (Б) превалировал над процессом (А), вследствие чего образовалось преимущественно соединение II.

При озонировании пиастиазола* выделен озонид с т. пл. 60°, который после разложения представлял собой смесь 2,1,3-тиодиазол-4,5-дикарбоновой кислоты, 2,1,3-тиодиазол-4,5-диальдегида и глиоксаля; в этом случае механизм реакции может быть представлен следующим образом:



Последние два вещества выделены в виде соответствующих семикарбазонов; кроме того, получено и некоторое количество сульфата аммония.

На основании полученных данных окисления пиастиазола и некоторых его производных перманганатом калия и озоном следует, что пиастиазол

* Пользуемся случаем выразить благодарность проф. А. И. Якубчик и Н. Г. Касаткин за содействие в проведении работы в ЛГУ и ценные указания.

обладает неопредельным характером, ранее установленным на примерах алондирования.

Экспериментальная часть

Окисление пиазтиола перуксусной кислотой. 10 г пиазтиола, т. пл. 40—42°, и 135 мл уксусной кислоты, содержащей 11% перуксусной, нагревались на кипящей водяной бане 48 час., после чего реакционная масса разбавлялась водой. Выделившийся осадок (1,3 г пиазтиола, не вступившего в реакцию) отфильтровывался, фильтрат концентрировался (при этом было отогнано значительное количество пиазтиола) и остаток промывался спиртом и эфиром; получено 0,75 г сульфата аммония.

Найдено %: S 23,75; 23,98
(NH₄)₂SO₄. Вычислено %: S 24,24

Окисление пиазтиола перманганатом калия. К смеси 4 г пиазтиола, т. пл. 40—42°, и 40 мл воды прибавлялось порциями при 50° и размешивании 30 г перманганата калия (в виде 8% раствора) до слабо розового окрашивания. Выделившаяся перекись марганца отфильтровывалась, промывалась горячей водой, и объединенные фильтраты концентрировались в вакууме при 50—60°, после чего выделившиеся кристаллы отфильтровывались. Получено 2,42 г вещества, содержащего калий, легко растворимого в воде, мало в спирте, не растворимого в органических растворителях. Из фильтрата после нейтрализации соляной кислотой выделено 2,86 г вещества, т. пл. 268° (с разложением), которые после перекристаллизации из воды мало растворялись в спирте и не растворялись в органических растворителях.

Найдено %: C 23,70; 23,39; H 1,11; 0,86; N 13,62; 13,68; S 15,23; 15,20
C₄H₂N₂O₆S. Вычислено %: C 23,30; H 0,97; N 13,59; S 15,52

Анализ этого же продукта в виде Ag-производного (весовым путем):
Анализ продукта, содержащего калий

Найдено %: Ag 51,80; 51,77
C₄N₂O₆SAg₂. Вычислено %: Ag 51,43

Анализ продукта, содержащего калий

Найдено %: C 10,79; 10,66; H 1,01; 1,19; N 12,12; 12,18
C₂H₂O₄N₂SK₂. Вычислено %: C 10,53; H 0,89; N 12,28

Окисление 1,4-дихлорпиазтиола перманганатом калия. Смесь 3 г 1,4-дихлорпиазтиола, т. пл. 178—179,5°, и 40 мл 4% раствора едкого натра нагревалась до кипения, и при этой температуре и размешивании прибавлялся постепенно раствор 20 г перманганата калия в 250 мл воды до слабо розового окрашивания. После отделения перекиси марганца и концентрирования фильтрата (в вакууме) выделено 2,32 г вещества.

Найдено %: C 10,96; 10,61; H 1,12; 1,05; N 11,93; 12,04
C₂H₂O₄N₂SK₂. Вычислено %: C 10,53; H 0,887; N 12,28

Озонирование пиазтиола. В раствор 4 г пиазтиола, т. пл. 42°, в 65 мл хлороформа при —10, —15° пропусклся озон (концентрация озона ~7%). Выделено 5 г белых кристаллов, т. пл. 60° (с разложением в запаянном капилляре); выход 73,2% теории.

1,45 г озонида разлагались водой, раствор нейтрализовался карбонатом бария, осадок (сульфата бария с избытком карбоната бария) отфильтровывался, промывался горячей водой, и объединенные фильтраты при 50° концентрировались в вакууме. Выделившийся белый осадок отфильтро-

вывался и перекристаллизовывался из воды; получено 0,5 г бариевой соли 2,1,3-тиодиазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

Найдено %: C 15,77; 15,48
 $C_4H_4N_2S$ Ba. Вычислено %: C 15,55

Фильтрат разбавлялся 50° спиртом, и к раствору прибавлялся 1 г хлоргидрата семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия; получено 1 г семикарбазона, т. пл. 193—195°; после перекристаллизации из разбавленного спирта, т. пл. 196,5—197°.

Найдено %: C 28,09; 28,21; H 3,23; 3,31; N 43,73; 43,41; S 12,40; 12,75
 $C_6H_8O_2N_8S$. Вычислено %: C 28,13; H 3,12; N 43,75; S 12,50

По данным анализа, веществу соответствует состав дисемикарбазона 2,1,3-тиодиазол-4,5-диальдегида.

Водный раствор бариевой соли (0,5 г) 2,1,3-тиодиазол-4,5-дикарбоновой кислоты обрабатывался серной кислотой до полного осаждения сульфата бария; выделена свободная кислота, т. пл. 172—173°.

Найдено %: N 15,73; 15,90
 $C_4H_2O_4N_2S$. Вычислено %: N 16,09

Это соответствует 2,1,3-тиодиазол-4,5-дикарбоновой кислоте. В другом опыте (исследовались продукты разложения 6,4 г озонида) выделено 0,28 г сульфата аммония и диальдегид глиоксаля в виде семикарбазона.

Ленинградский химико-фармацевтический институт

Поступило
31 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Халецкий, В. Г. Песин, Чжао Чжи-чжун, ДАН, 106, № 1 (1956).
² Чжао Чжи-чжун, Диссертация, Ленингр. хим.-фарм. инст., 1956. ³ В. Г. Песин, Диссертация, Ленингр. хим.-фарм. инст., 1957. ⁴ O. Hinsberg, Ber., 48, 1611 (1915).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. К. АНДРЕЕВ и Б. С. САМСОНОВ

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ НИТРОКЛЕТЧАТКИ В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 XI 1956)

Известно, что термический распад нитроклетчатки, идущий, если не отходить газообразные продукты распада, с сильным ускорением (см. напр. ⁽¹⁾), протекает с постоянной абсолютной скоростью отщепления газообразных соединений азота, если его вести в токе инертного газа ⁽²⁾. Однако постоянство абсолютной скорости на значительном участке распада означает существенный рост относительной скорости. Можно было предположить, что причиной этого роста является неполнота удаления продуктов распада при разложении в токе инертного газа. Чтобы проверить это предположение Л. Д. Лебедев (1954) изучал разложение нитроклетчатки при непрерывном оттачивании образующихся газов, давление при этом не превосходило $5 \cdot 10^{-4}$ мм т. ст. Для определения скорости газообразования насосы отсоединялись на короткое время; прирост давления, измеряемый по манометру Мак-Леода, служил мерой скорости газообразования. Между сосудом для разложения и манометром находилась ловушка с жидким азотом, так что измерялось только образование трудно конденсирующихся, не задерживаемых ею газов. Вопреки ожиданию, опыты Лебедева показали, что абсолютная скорость газообразования в указанных условиях не падает по мере течения распада, сильно, в несколько раз (до 8) увеличивается.

В связи с этими результатами распад нитроклетчатки (13,35% N) в вакууме был исследован более детально. Помимо определения количества трудно конденсирующихся газов, одновременно определялась скорость образования конденсирующихся в ловушке газов. Это достигалось применением двух параллельных попеременно включавшихся ловушек. После работы в течение некоторого времени одна из ловушек выключалась, давление продуктов распада по ее разогреву до комнатной температуры измерялось мембранным манометром и рассчитывался (по закону Клапейрона) объем газов. Наряду с этим при помощи весов Мак-Бена определялась потеря в весе образчика. Опыты были проведены при разных температурах (160—135°).

Графики рис. 1 показывают, что при 160° скорость образования конденсирующихся в ловушке газов, наибольшая в начальный момент, непрерывно падает; скорость же образования не улавливаемых ловушкой газов, напротив, в согласии с данными Лебедева, растет: относительно небольшая в начале, она на максимуме возрастает в 7—8 раз и приближается к скорости образования конденсирующихся газов. После прохождения через максимум скорость образования трудно конденсирующихся газов падает. Объем трудно конденсирующихся газов составляет от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{3}$ общего объема газообразных продуктов распада. В соответствии с описанным ходом кривых обеих скоростей суммарная скорость газообразования на протяжении некоторого времени остается приближенно постоянной — до наступления максимума кривой образования трудно конденсирующихся газов, а затем резко падает. Эта же картина течения распада подтверждается кривыми потери в весе.

График зависимости скоростей газообразования от температуры (рис. 2) позволяет рассчитать (табл. 1) кинетические коэффициенты уравнения Аррениуса. Значения E и B для скоростей убыли в весе и образования конденсирующихся газов практически одинаковы. При этом E близка к энергии активации первичного процесса при распаде алкилнитратов, предположительно представляющего собою отрыв NO_2 -группы ⁽³⁾. В свою очередь они очень близки к данным Вилля ⁽²⁾, полученным при разложении нитроклетчатки в токе инертного газа ($k = 10^{17,5} \cdot e^{-43700/RT}$). При разложении

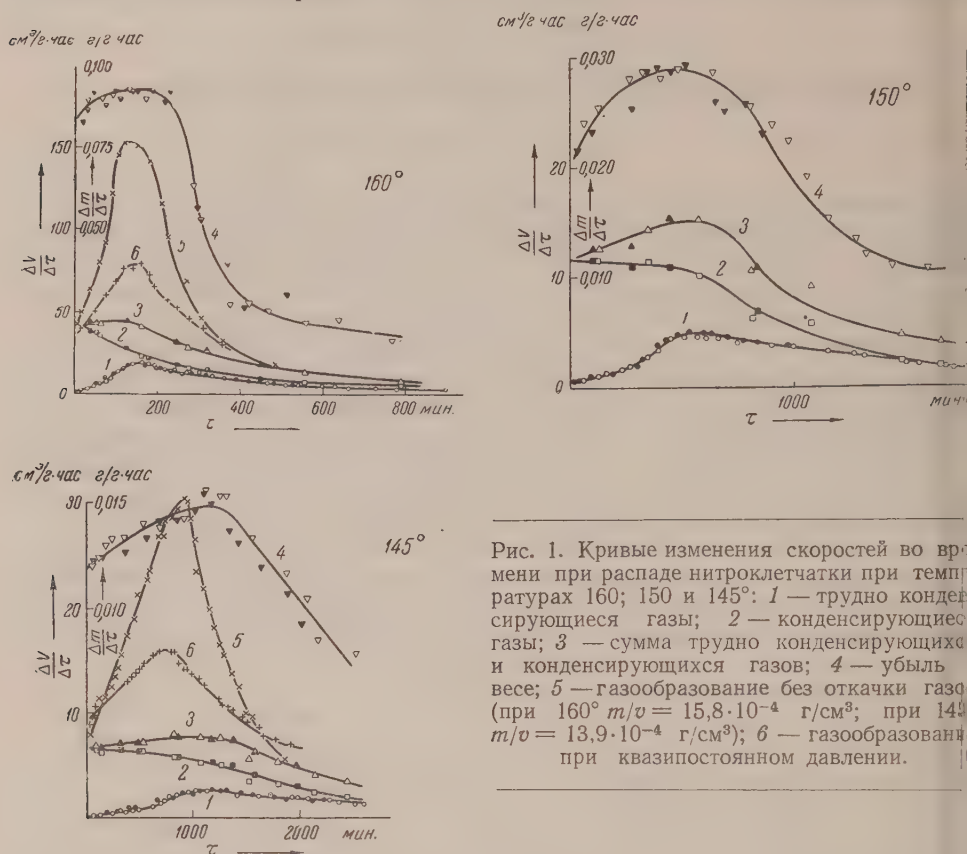


Рис. 1. Кривые изменения скоростей во времени при распаде нитроклетчатки при температурах 160; 150 и 145°: 1 — трудно конденсирующиеся газы; 2 — конденсирующиеся газы; 3 — сумма трудно конденсирующихся и конденсирующихся газов; 4 — убыль в весе; 5 — газообразование без откачки газов (при 160° $m/v = 15,8 \cdot 10^{-4}$ г/см³; при 145° $m/v = 13,9 \cdot 10^{-4}$ г/см³); 6 — газообразование при квазипостоянном давлении.

без удаления газов скорость газообразования заметно больше, а ее температурная зависимость меньше; соответственно меньше и B .

Из графиков рис. 1 видно, что зависимость скорости газообразования от времени при распаде нитроклетчатки в вакууме различна для конденсирующихся и трудно конденсирующихся газов. Это различие трудно объяснить, не прибегая к допущению, что при распаде протекают по меньшей мере две последовательные реакции. По характеру кривых образование конденсирующихся продуктов следует считать результатом первичных процессов. Образование при этом, помимо конденсирующихся газообразного промежуточного негазообразного продукта ограниченной устойчивости последующее превращение которого сопровождается образованием трудно конденсирующихся* газов, дало бы ту общую картину течения распада, которая наблюдается при опыте.

Однако и образование конденсирующихся газов нельзя рассматривать как простую мономолекулярную реакцию. Если при 160° наблюдается и

* Не следует думать, что при этой предполагаемой реакции могут образовываться только трудно конденсирующиеся газы — возможно одновременное образование конденсирующихся газов; тогда скорость образования последних представляет собой итог двух реакций.

прерывное падение этой скорости во времени по закону, близкому к закону реакции 1-го порядка, то при более низких температурах имеет место существенное отклонение от этой закономерности, такое, как если бы эта реакция в свою очередь была совокупностью двух последовательных (или параллельных) реакций. Так, при 150 и 145° (рис. 1) падение скорости образования конденсирующихся продуктов идет вначале замедленно; на протяжении значительного участка времени эта скорость остается постоянной. Вследствие этого суммарная скорость газообразования заметно растет.

Из описанных фактов следует, что такие интегральные характеристики распада, как суммарная скорость газообразования или потеря в весе, являются в случае нитроклетчатки результатом совокупности ряда реакций и не могут быть непосредственно использованы для расчета кинетических параметров отдельных реакций.

Таблица 1

Кинетические коэффициенты скоростей реакций при термическом распаде нитроклетчатки в вакууме при 135—160°

Характеристика реакции, по которой рассчитывалась константа скорости	Начальные значения констант скоростей $K \cdot \text{сек}^{-1} \cdot 10^4$				E , кал/моль	$\lg B$	Метод расчета E
	135°	145°	150°	160°			
Убыли в весе *	0,090	0,33	0,65	2,4	44600	17,8	Совмещением кривых убыли в весе во времени
Образование газов	0,18	0,60	1,1	3,3	43400	17,5	По начальн. скоростям газообразования
Образование конденсирующихся газов	0,24	0,77	1,5	4,9	42100	16,9	То же
Образование трудно конденсирующихся газов	0,019	0,084	0,16	0,50	45700	17,8	Совмещением кривых в координатах $\Delta v/\Delta \tau = f(\tau)$
Газовыделение без откочки газов**	0,10	0,40	—	1,9	39200	15,0	Совмещением кривых $p=f(\tau)$

* Константа скорости убыли в весе рассчитывалась относительно убыли в весе при τ_{∞} , для газообразования относительно объемов газов, выделившихся при τ_{∞} .

** Опыты проводились при 100—170°.

Описанные выше опыты относятся к разложению в вакууме. Были изучены при измерении давления мембранным манометром ⁽⁴⁾ также распад нитроклетчатки в замкнутом объеме и влияние некоторых примесей на этот распад. Подтверждено, в согласии с прежними исследованиями ⁽¹⁾, что газообразование в этих условиях идет со значительным ускорением. При этом газов образуется значительно больше, чем при разложении в вакууме, вес твердого остатка меньше.

Ускорение газообразования тем больше, чем больше нитроклетчатки приходится на единицу объема сосуда, т. е. чем больше давление продуктов распада. Однако ускорение газообразования наблюдалось и в опытах при вазипостоянном давлении, когда допускался подъем давления лишь до некоторой небольшой величины (20 мм рт. ст.), после чего быстро откачивали газы. И в этом случае скорость значительно (~в 2 раза) росла во времени, откуда следует, в согласии с опытами в вакууме, что ускорение газообразования при распаде нитроклетчатки обуславливается не только повышением концентрации газообразных продуктов распада.

Начальные скорости газообразования в вакууме и без удаления газов практически одинаковы; скорость на максимуме в последнем случае $\left(\frac{m}{v} = 10 \div 20 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\right)$ лишь в 3—4 раза больше, чем при $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$, т. е. в

миллион раз меньшем давлении. Иначе говоря, ускоряющее действие п зообразных продуктов распада на его течение так невелико, что вряд . есть основания считать его каталитическим. Оно слабо зависит от да ления также в области малых давлений. Переход от опытов при квазипостоя ном давлении, где среднее давление составляет 10 мм, к опытам без отк чки газов, где $P_{\text{max}} = 500$ мм, увеличивает скорость газообразования лишь 2 раза. При дальнейшем увеличении давления на максимуме $\left(\frac{\Delta v}{\Delta \tau}\right)_{\text{max}}$ растет приближенно пропорционально этому давлению.

В свете полученных данных вероятно, что влияние газообразных пр дуктов распада заключается главным образом во взаимодействии их реа ционноспособных компонентов друг с другом и с твердым веществом, вед щим к образованию дополни тельных объемов газов.

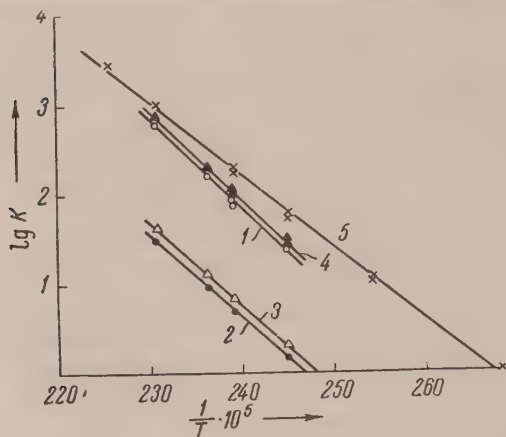


Рис. 2. Зависимость констант скоростей от температуры: 1 — образование трудно конденсирующихся газов; 2 — образование конденсирующихся газов; 3 — суммарное газообразование; 4 — потеря в весе; 5 — газообразование без откочки газов. Константы нанесены на графике в различных условных единицах; их абсолютные значения см. табл. 1

атмосфере которого обычно начинались опыты. Отличие нитроклетчатки от нитроглицерина, разложение которого вода ускоряет и в присутствии кислорода ⁽⁶⁾, по-видимому, обуславливается в первую очередь тем, что отщепляющаяся двуокись азота в случае нитроклетчатки быстро восстанавливается до окиси, кислот не образуется, а гидролиз в их отсутствие идет медленно. Кислород, окисляя NO, обеспечивает достаточную концентрацию NO₂ и кислот. Правда, окись азота, согласно нашим опытам, также вызывает ускорение распада нитроклетчатки, но это ее действие гораздо слабее, чем действие двуокиси азота или кислот — азотной и особенно серной. Добавим, что действие азотной кислоты изучалось как в отсутствие воды, так и при ее наличии. В последнем случае ускорение значительно сильнее. Следует указать также, что при разложении нитроклетчатки в присутствии NO₂ или азотной кислоты кривые изменения скорости во времени имеют два характерных максимума; величина и время их наступления зависят от количества двуокиси азота или кислоты.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
16 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Сапожников, ЖРФХО, 36, 836 (1904); 37, 822 (1905); 38, 1186 (1906). ² W. Will, Zs. f. angew. Chem., 14, 774 (1901). ³ J. B. Levy, J. Am. Chem. Soc., 76, 3790 (1954). ⁴ J. Schaeffer, J. Treub, Zs. phys. Chem., 81, 308 (1913). ⁵ J. Goujon, Mém. Artill. Franc., 8, 837 (1929). ⁶ К. К. Андреев, А. П. Глазков, ДАН, 105, № 2, 286 (1955).

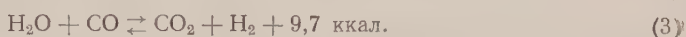
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Я. АПИН и Ю. А. ЛЕБЕДЕВ

О ВЗРЫВЧАТОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГЕКСОГЕНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 26 XII 1956)

В ряде исследований (¹⁻³) указывается на зависимость реакции взрывчатого разложения от плотности заряда, мощности инициатора, прочности оболочки, величины и формы заряда. Действие этих факторов в значительной степени сводится к изменению давления во фронте детонационной волны и влиянию давления на равновесные реакции:



Изменения теплоты взрыва и объема газообразных продуктов взрыва установлены для тротила, тетрила, пикриновой кислоты и ряда других ВВ с отрицательным кислородным балансом. Однако до последнего времени для гексогена (циклотриметилентринитроамин) приводится теплота взрыва в предположении, что она не зависит от условий взрыва, в частности от плотности заряда.

В (^{4,5}) для гексогена принимается теплота взрыва 1370—1390 ккал/кг при воде жидкой или 1290—1370 ккал/кг при воде парообразной. Тонегутти (⁶) для прессованного гексогена определил теплоту взрыва $Q = 1370$ ккал/кг. Медар (⁷) дает еще более точное значение $Q = 1359,5$ ккал/кг, но не указывает, к какой плотности заряда гексогена относится эта теплота взрыва. Однако не имеет смысла определять теплоты взрыва с большой точностью, если не соблюдается постоянство условий взрыва.

Наиболее существенное значение при полном взрыве имеет соблюдение постоянства плотности заряда. Нами экспериментально установлено, что теплота взрыва гексогена сильно возрастает при увеличении плотности заряда. Опыты проводились следующим образом. Заряд гексогена весом 30—50 г, диаметром 20—30 мм помещался в медную цилиндрическую оболочку толщиной стенок 3—4 мм и подвешивался в центре стальной calorиметрической бомбы объемом 4,75 л и весом 250 кг. Перед взрывом воздух из бомбы удалялся при помощи вакуумного насоса до давления 0,1—1,0 мм рт. ст. Для опытов использовался тщательно высушенный гексоген с температурой плавления 202—203°. Заряды высокой плотности получались прессованием, заряды малой плотности готовились из мелкоосажденного гексогена.

Таблица 1

Теплота взрыва гексогена при различной начальной плотности заряда (ккал/г)

$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	вода—жидк.	вода—пар.
0,50	1,290	1190
0,65	1320	
0,70	1330	
1,00	1370	
1,15	1400	1300
1,70	1490	
1,73	1490	1400
1,74	1500	
1,78	1510	1420

В табл. 1 приведены теплоты взрыва гексогена в зависимости от плотности заряда. Ошибка опыта составляла менее 1%.

Как видно из табл. 1, при изменении плотности заряда от 0,50 до 1,78 г/см³ теплота взрыва изменяется от 1290 до 1510 ккал/кг. Зависимость эта имеет линейный характер (рис. 1).

Опыт показывает, что реакция взрывчатого превращения гексогена, а следовательно, теплота взрыва, объем и состав продуктов взрыва сильно зависят от начальной плотности ВВ.

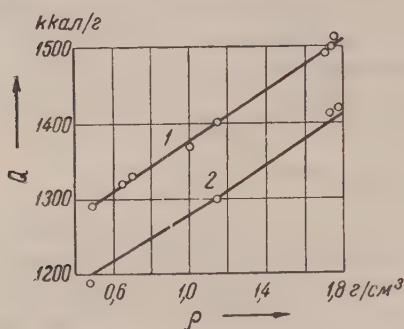


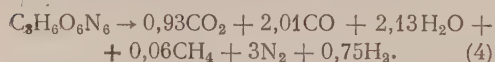
Рис. 1. Зависимость теплоты взрыва гексогена от начальной плотности заряда: 1 — вода жидкая; 2 — вода паровая

Если условиться относить теплоту взрыва к определенной плотности заряда ВВ, тогда для гексогена при $\rho = 1,00$ г/см³ $Q = 1370$ ккал/кг при воде жидкой и $Q = 1270$ ккал/кг при воде паровобразной.

При изменении плотности заряда изменяется также объем и состав продуктов взрыва гексогена; в продуктах взрыва гексогена появляется твердый углерод. В табл. 2 приведены данные, показывающие влияние начальной плотности заряда на объем и состав продуктов взрыва. При увеличении плотности от 0,50 до 1,78 г/см³ в продуктах взрыва

увеличивается содержание двуокиси углерода, а объем газов уменьшается более чем на 10%.

При начальной плотности гексогена $\rho = 1,10$ г/см³ получают продукты взрыва следующего состава (в объемн. %): CO₂ 10,47; CO 22,64; H₂O 23,97; CH₄ 0,68; N₂ 33,78; H₂ 8,46. На основании этих данных можно составить приближенное уравнение взрывчатого разложения гексогена при $\rho = 1,10$ г/см³:



Сравнение теплот взрыва, полученных из калориметрических измерений и на основании анализа продуктов взрыва, дают хорошее согласие. Вообще говоря, если предположить, что при взрыве заряда высокой плотности вся окись углерода переходила в двуокись и свободный углерод, теплота взрыва гексогена на пределе была бы еще выше — до 1650 ккал/кг. Для правильной оценки величины теплоты взрыва, конечно, необходим учет степени смещения равновесий в продуктах взрыва в условиях высокого давления в детонационной волне. В настоящее время удовлетворительные данные о теплоте, температуре, составе и объеме продуктов взрыва можно получить расчетным путем.

Наиболее важным следствием, вытекающим из данной работы, является то, что в узкой зоне детонационной волны равновесные процессы в продуктах взрыва в значительной степени успевают установиться, а за более длительное время расширения продуктов взрыва установившиеся равновесия не успевают существенно сместиться в обратном направлении, т. е. имеет место сильнейшая «закалка» равновесий.

Таким образом, экспериментальное определение теплот взрыва, состава и объема продуктов взрыва в стальной бомбе позволяет получить данные, более или менее отражающие истинную картину протекания процесса

Таблица 2

Объем и состав продуктов взрыва гексогена при различной начальной плотности заряда

$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	V, л/кг		CO/CO ₂
	вода—жидк.	вода—пар.	
0,50	730	930	4,7
1,00	690	890	2,2
1,78	630	820	1,8

ловиях детонационной волны. Изменение режима «закалки», а также более точное определение теплоты взрыва и состава продуктов взрыва для ВВ, в состав которых входят металлические и инертные добавки различной дисперсности, позволит составить более правильное представление о механизме протекания реакций в детонационной волне.

Определение теплот взрыва и состава продуктов взрыва у зарядов ВВ, диаметр которых приближается к критическому, позволит судить о степени падения давления в детонационной волне и о величине потерь.

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Robertson, W. Garner, Proc. Roy. Soc., **103**, 539 (1923). ² A. Haid, Schmidt, Zs. Ges. Schiess.- u. Sprengstoffe, **26**, 8—9, 293 (1931). ³ T. C. Sutton, Trans. Farad. Soc., **34**, 992 (1938). ⁴ К. К. Снитко, Теория ВВ, 1936. ⁵ A. Stettacher, Explosivstoffe, **3/4**, 39 (1954). ⁶ M. Tnegutti, Zs. Schiess.- u. Sprengst., **93** (1947). ⁷ M. Medard, 27 Congr. Chim. Industr., Brussel, 1954, p. 81.

Н. Н. КАВТАРАДЗЕ

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА СЛОЯХ НИКЕЛЯ, КОНДЕНСИРОВАННЫХ В ГЛУБОКОМ ВАКУУМЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 XI 1956)

Природа адсорбции водорода наметаллах до сих пор не ясна. Для изучения этого явления мы использовали слои, полученные испарением металлов высокой степени чистоты. В результате были выявлены две группы металлов, резко отличные по характеру адсорбции H_2 (¹⁻³). Данные об адсорбции H_2 на никеле позволяют описать особенности металлов одной из этих групп. Слой получался в (круглодонной колбе с внутренней поверхностью 200 см², припаянной к вакуумной установке. Вакуум $\leq 1-1,5 \times 10^{-7}$ мм рт. ст. достигался диффузионными насосами, работавшими на октоиле S, и охлаждением двух ловушек жидким азотом. Адсорбция H_2 (и Кг при измерении поверхности слоев) определялась при температурах от -195 до 100° и давлениях от 10^{-6} до $2-4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. впуском порции газа и по методу натекания газа через капилляр (^{4,5}). Давление измерялось манометром Пирани. Влияние тепловой эффузии учитывалось по опубликованному нами способу (⁶). Слой Ni получался нагреванием током спирали из Ni — проволоки (Ni 99,97%, Fe 0,018%, C 0,010%, Si 0,010%). Электроролитический H_2 , использованный в исследовании, окончательно очищался диффузией через капилляр из Pd.

Проведение эксперимента слагалось: из дегазации испарителя в подсобной вакуумной установке; прогрева реактора с испарителем при 450° в течение 5 час. в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.; определения калибровочных кривых (натекание в пустой реактор) при 0° и температурах опытов; нагрева реактора до 450° в вакууме $\sim 1-2,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.; испарения Ni при 0° или -78° ; прогрева реактора со слоем Ni (в случае необходимости) в вакууме $1-1,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.; охлаждения реактора до температуры опыта и измерения адсорбции.

При -195° H_2 адсорбируется на Ni крайне быстро: после впуска порции газа в первую минуту поглощается 91%, а через 10 мин. 98,4% от количества H_2 , адсорбированного в опыте. Спустя 20 мин. от начала опыта, адсорбция прекращается и давление в реакторе остается постоянным. Измерения адсорбции методом натекания (рис. 1) показали, что давление, равное перед опытом $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., в начальном периоде натекания H_2 (от 6 до 50 мин. в зависимости от площади слоя) остается $\leq 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., т. е. водород адсорбируется практически моментально. Давление резко возрастает лишь после адсорбции $\sim 88\%$ от общего количества газа, поглощенного в опыте. Если натекание H_2 прекратить в самом начале подъема давления, то оно быстро падает до величины $< 10^{-7}$ мм рт. ст. Этот факт говорит о том, что на завершающей стадии адсорбция происходит не мгновенно. Прекращение же натекания спустя 20—30 мин. после начала подъема давления не приводит к его изменению, т. е. адсорбция уже завершилась.

После первого натекания H_2 и откачки реактора до $4 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. было проведено второе натекание. Во время откачки с поверхности слоя удалялся менее прочно связанный водород и освобождалась часть поверх-

ости Ni. Повторная адсорбция при втором натекании характеризует эту систему. Кривая второго натекания не совпадала с первой. Вторая адсорбция составляет $\leq 3\%$ от всей величины поглощения при первом натекании;

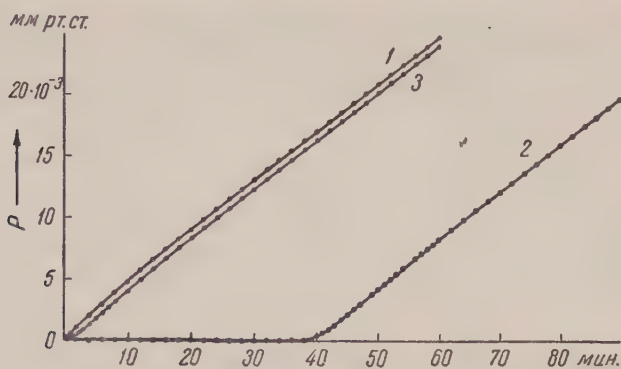


Рис. 1. Адсорбция H_2 при -195° на слое Ni (толщиной 440 Å): 1 — натекание H_2 в пустой реактор; 2 — первое натекание и 3 — второе натекание H_2 в реактор со слоем Ni

кривая быстро приходит к насыщению и при $P > 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. заметно не изменяется. Прекращая натекание H_2 на любом из этапов этой адсорбции, нельзя обнаружить ее кинетики. Кривая третьего натекания, измеренная после новой откачки H_2 , полностью совпадает с предыдущей. Отсюда следует, что адсорбцию H_2 при втором и третьем натеканиях можно считать полностью обратимой и практически мгновенной, поэтому допустимо рассматривать ее как функцию давления. Изотерма обратной адсорбции представлена на рис. 2; в первом приближении она следует уравнению Ленгмюра. После откачки реактора до $4 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

вакуум в нем остается неизменным; при повышении температуры реактора до -78° наблюдается резкий рост давления вследствие десорбции водорода, необратимо адсорбированного при -195° . Откачивая реактор и повышая его температуру от 0 до 200° , мы увидели, что при 150° и выше десорбция H_2 практически завершилась, и почившая поверхность слоя свободна.

Описанные факты показывают, что суммарная адсорбция H_2 (N_Σ) уже при -195° складывается из двух частей: необратимой, быстрой ($N_{\text{н}}$) и обратной, мгновенной ($N_{\text{об}}$), и что H_2 , необратимо адсорбированный при -195° , десорбируется при повышении температуры, и при 150° поверхность Ni оказывается практически свободной от него. Было установлено, что максимальная величина обратной адсорбции ($N_{\text{об. макс.}}$) при -195° , вычисленная по уравнению Ленгмюра, больше величины ее при $P = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (см. рис. 2) на 1%, т. е. это уравнение пригодно для расчета $N_{\text{об. макс.}}$. Показано также, что доли обоих видов адсорбции H_2 на Ni не зависят от толщины и поверхности слоев.

Адсорбция H_2 на Ni при -78° сохраняет те же качественные особенности, что и при -195° ; различие состоит лишь в увеличении доли обратной адсорбции до 18% от суммарной адсорбции и в более быстром завершении последней. Скорость адсорбции H_2 на Ni при 0° также велика при впуске порции газа в реактор со слоем Ni, конденсированном при 0° ,

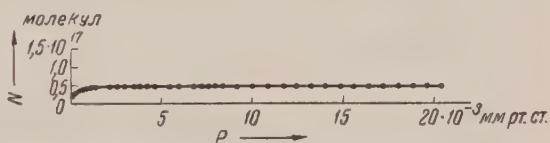


Рис. 2. Изотерма обратной адсорбции H_2 при -195° на слое Ni (толщиной 440 Å)

в первую минуту сорбировалось 95% от всего количества газа, поглощенного в опыте. Поглощение остальных 5% продолжалось, однако, 60—80 мин. Опасаясь, что столь продолжительное поглощение этих 5% газа свя-

Таблица 1

Площадь поверхности слоев Ni, приходящаяся на 1 атом водорода, адсорбированного при -195° *

$N\%N_2$ ин	$T_{адс}$ в $^{\circ}C$	Газ	$\sigma_r, \text{\AA}^2$	$\sigma_n, \text{\AA}^2$	Источник
1	-195	Kr	18,5; 14,6	7,55; 5,98	Наши данные
2	-195	Kr	18,5; 14,6	7,78; 6,11	
3	-195	Kr	18,5; 14,6	7,53; 5,94	
4	-195	Kr	14,6	6,18	Данные Бика (9)
5	-78	$n-C_4H_{10}$	24,5	6,18	

* $T_{адс}$ — температура адсорбции газа, выбранного для измерения поверхности; σ_r — принятая величина его посадочной площадки; σ_n — площадь, приходящаяся на 1 атом водорода.

зано с растворением его в слое и испарителе (никелевой спирали весом ~ 500 мг), мы измерили адсорбцию при 0; 50 и 100° на слоях никеля, предварительно прогретых при 200° в атмосфере H_2 ($P = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), а за-

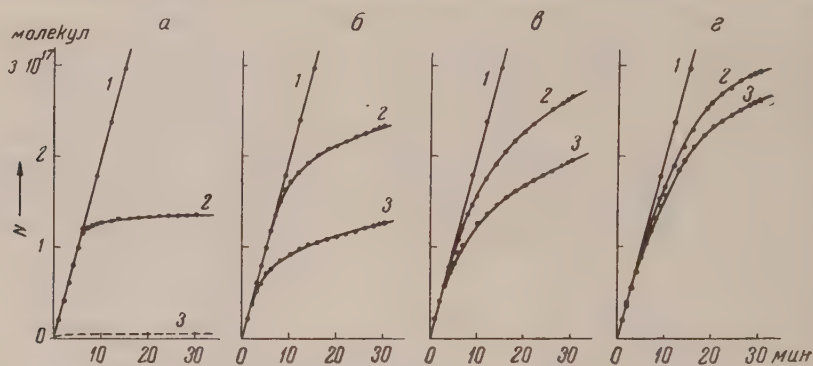


Рис. 3. Адсорбция H_2 на слое Ni (толщиной 1662\AA , прогревом при 200°) при температурах: а — при -195° ; б — при 0° , в — при 50° , г — при 100° ; 1 — натекание H_2 в пустой реактор, число молекул в реакторе, 2 — суммарная адсорбция и 3 — обратимая часть адсорбции H_2

тем откачанных при этой температуре до $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. В этом случае адсорбция завершалась быстро. Полученные данные (рис. 3) показывают, что качественные особенности адсорбции, определенные при -195 и -78° , сохраняются и при повышенных температурах; изменяется лишь отношение между ее необратимой и обратимой долями; увеличивается величина адсорбции, одновременно происходит увеличение обратимой части, а величина необратимой адсорбции уменьшается. Отметим также, что начальная часть изотермы обратимой адсорбции H_2 на Ni при -78 ; 0; 50 и 100° несколько отклоняется от уравнения Ленгмюра, но, как показали расчеты, хорошо описывается логарифмической зависимостью от давления, установленной А. Н. Фрумкиным и А. Н. Шлыгиным (7,8). Качественные особенности адсорбции H_2 на Ni характерны и для адсорбции H_2 на Fe, Cr и Pt.

Для расчета заполнения поверхности слоев водородом, адсорбированным при -195° , поверхность тех же самых слоев определялась по адсорбции Kr при -195° . Наши данные хорошо согласуются с измерениями Бика (9) для слоев, конденсированных в вакууме (см. табл. 1): если принять, что H_2

адсорбированный при -195° , находится в атомарном состоянии, то можно считать, что при этой температуре и $P = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. поверхность почти полностью покрыта атомарным водородом, т. е. поверхностным гидридом.

Изучение влияния порядка изменения температуры на суммарное поглощение показало, что при измерении адсорбции, начиная с наибольших температур (100°) до низких (-195°) и снова до высоких, ее значения воспроизводятся и гистерезиса поглощения нет, т. е. кривая сорбции является равновесной; между 0 и -78° она имеет максимум. Напротив, если изменять адсорбцию, начиная от -195 до 0° , затем до -195° (рис. 4), то выявляется гистерезис поглощения, но вновь подтверждается максимум между 0 и 8° у кривой, идущей от 100 к -195° кривая 1'). После прогрева слоя в H_2 при 150° и откачки реактора до $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. опыт был повторен в том же порядке (кривая 2); он подтвердил гистерезис, но вновь подтвердил и максимум адсорбции (см. кривую 2'). Измерения адсорбции H_2 на слоях железа подтвердили наличие гистерезиса сорбции и ее максимума и в этой системе, но одновременно показали более резко выраженное уменьшение поглощения водорода при понижении температуры от -78 до -195° или от 0 до -78 и -195° .

Изложенные данные показывают, что адсорбция H_2 на Ni, а также на Fe, Cr и Pt, является сложным процессом: она складывается из обратимой и необратимой частей, первая из которых резко зависит от давления и температуры, а вторая в основном от температуры; влияние давления на величину адсорбции в изученном диапазоне давлений не обнаруживается.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Кавтарадзе, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Материалы Всесоюз. совещ. 1953 г., М., 1955, стр. 150. ² Н. Н. Кавтарадзе, Электронные явления в катализе и адсорбции, Изд. АН СССР, 1955, стр. 235. ³ Н. Н. Кавтарадзе, Тез. докл. Конфер. по каталитическому гидрированию и окислению, Алма-Ата, 1954, стр. 24. ⁴ С. Zickert, Zs. Phys., 88, 43 (1934). ⁵ С. Ю. Елович, Р. Ф. Харахорин, Проблемы кинетики и катализа, 3, 225 (1937). ⁶ Н. Н. Кавтарадзе, ЖФХ, 27, 1083 (1954). ⁷ А. Н. Фрумкин, А. Н. Шлыгин, ДАН, 2, 176 (1934). ⁸ А. N. Frumkin, A. N. Schlygin, Acta Physicochim., 3, 791 (1935). О. Вееск, А. W. Ritchie, Disc. Farad. Soc., № 8, 159 (1950).

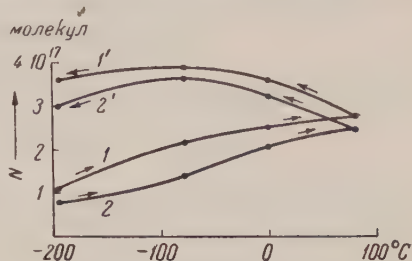


Рис. 4. Сорбция H_2 (при постоянном количестве его в системе) слоем Ni (толщиной 1674 \AA): 1 и 1' — сорбция H_2 на слое Ni, прогревом при 150° в вакууме; 2 и 2' — сорбция H_2 на том же слое, но прогревом в H_2 ($P \sim 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при 150° и откачанном затем до $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. С. КРАСИКОВ и В. В. СЫСОВА

ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 I 1957)

В ряде работ ^(1,2) была показана плодотворность представлений о точках нулевого заряда металлов ⁽³⁾ как характерных для данного металла физико-химических константах.

В процессе исследования потенциалов нулевого заряда металлов ($\varphi_{н.з}$) было обнаружено, что величина $\varphi_{н.з}$ данного металла зависит от ряда факторов. На примере системы ртуть — таллий было показано ⁽⁴⁾, что $\varphi_{н.з}$ меняется в зависимости от соотношения компонентов в амальгаме. В работе ⁽⁵⁾ был приведен перечень факторов, под воздействием которых изменяется $\varphi_{н.з}$ металлов, к числу этих факторов относятся состав и состояние металлической фазы. В настоящей работе была предпринята попытка измерения потенциалов нулевого заряда с целью получения новых данных по зависимости $\varphi_{н.з}$ от состава и состояния металлов.

В качестве объектов исследования мы избрали монокристаллический цинк (границы (0001) и (0101)) и сплавы железа с никелем. Цинковые электроды готовились из четырехжды перегнанного в вакууме химически чистого цинка путем выращивания монокристаллов по несколько видоизмененной методике Полибина и Фроймана ⁽⁶⁾. Суммарное содержание примесей в образцах не превышало $10^{-4}\%$. Сплавы железо-никель получались электроосаждением из растворов хлористых солей, многократно очищенных и перекристаллизованных, с использованием дополнительно рафинированных железистых и никелевых анодов. Содержание примесей других металлов в сплавах не превышало $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Применявшиеся электролиты имели следующие состав и свойства: $\Sigma \text{Fe}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$ 100 г/л (на металл); лимонной кислоты 15 г/л; pH $4,0 \pm 0,2$; $t = 70^\circ$; $D_k = 40 \text{ а/дм}^2$.

Не останавливаясь подробно на методе электроосаждения железо-никелевых сплавов, мы в настоящей работе ограничимся лишь указанием, что для получения сплавов тех составов, данные для которых приведены на рис. 3, необходимо было готовить ванны с определенным содержанием компонентов для каждого сплава в отдельности. Измерение емкости двойного слоя на указанных объектах проводилось на переменном токе с помощью комбинированного моста ⁽⁵⁾ (несколько видоизмененный вариант схемы Долина и Эршлера ⁽⁷⁾). Все измерения проводились в $0,2 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ с добавкой серной кислоты до pH 3,2. В работе применялись все меры предосторожности, необходимые при проведении измерений емкости двойного слоя ^(8,5).

Некоторые результаты измерений представлены на рис. 1, 2 и 3.

На рис. 1 приведены кривые емкость — потенциал цинкового электрода, из которых видно, что потенциал нулевого заряда изменяется в зависимости от структуры металла. Для грани (0001) $\varphi_{н.з} = -0,60 \text{ в}$, а для грани (0101) $\varphi_{н.з} = -0,68 \text{ в}$. В литературе для цинка приводится значение $\varphi_{н.з} = -0,63 \text{ в}$, отвечающее поликристаллической поверхности, образованной, согласно полученным данным, как микрокристаллами с гранями (0001), так и с гранями (0101).

По-видимому, в зависимости от плотности упаковки атомов в кристаллической решетке металла меняется и энергия выхода электрона из него,

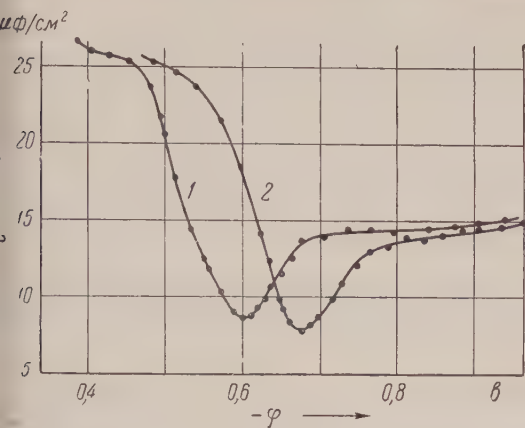


Рис. 1

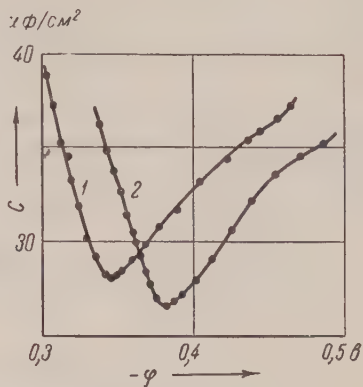


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость емкости двойного слоя монокристаллического цинкового электрода от потенциала в растворе $0,02 \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH 3,2): 1 — грань (0001); 2 — грань (0101)

Рис. 2. Зависимость емкости двойного слоя на электродах из сплавов железо-никель от потенциала в растворе $0,02 \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH 3,2): 1 — 5% Fe; 2 — 25% Fe

следовательно, и $\varphi_{\text{н.з}}$ металла. Меньшая плотность упаковки атомов цинка в грани (0101) обуславливает облегчение выхода электрона (по сравнению с гранью (0001)) и тем самым сдвиг $\varphi_{\text{н.з}}$ в сторону отрицательных значений.

При измерениях точек нулевого заряда амальгам и сплавов приходится иметь в виду, что изменение поверхностной концентрации одного из компонентов по различным причинам (например, растворение, высокие токи обмена) может привести к получению воспроизводимых данных. С этой точки зрения наиболее достоверные, получаемые при измерении точек нулевого заряда сплавов металлов с малыми точками обмена, и именно поэтому при исследовании точек нулевого заряда мы остановились на сплавах железа с никелем, обладающих весьма малыми токами обмена.

На рис. 2 приведены (выборочно) типичные — потенциал сплава железо-никель в разбавленных растворах, а на рис. 3 — зависимость потенциала нулевого заряда железо-никелевых сплавов от их состава.

Измерения $\varphi_{\text{н.з}}$ чистых металлов, также полученных электроосаждением, дали хорошее совпадение с имеющимися в литературе данными (^{9,10}). Ввиду того, что для таких металлов, как железо и никель, характерна зависимость потенциала нулевого заряда металла от количества адсорбированного (абсорбированного) водорода (⁵) (или от pH), все измерения проводились в условиях строгого постоянства pH и времени предварительной катодной поляризации при $D_{\text{к}} = \text{const}$.

В приведенном нами случае (рис. 3) наблюдается довольно резкое изменение $\varphi_{\text{н.з}}$ с увеличением содержания в сплаве металла, обладающего более отрицательным значением $\varphi_{\text{н.з}}$, и уже при 25% железа в сплаве $\varphi_{\text{н.з}}$ становится практически равным потенциалу нулевого заряда чистого железа.

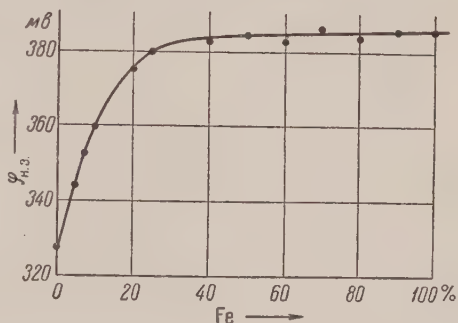


Рис. 3. Зависимость потенциала нулевого заряда железо-никелевых сплавов от состава (при pH 3,2)

Монотонность кривой зависимости потенциала нулевого заряда сплава от его состава является, на наш взгляд, свидетельством того, что полученные электроосаждением сплавы железо-никель представляют собой твердые растворы; в случае образования каких-либо соединений типа Fe_xNi_y должно было бы наблюдаться резкое изменение энергии выхода электрона и монотонный ход зависимости $\varphi_{\text{н.з}}$ (состав сплава был бы нарушен).

Таким образом, можно считать, что при отсутствии факторов, могущих нарушить монотонность изменения потенциала нулевого заряда в зависимости от состава сплава, потенциал нулевого заряда последнего уже относительно невысоких концентрациях железа определяется энергией выхода электрона из железа — металла, обладающего более отрицательным значением $\varphi_{\text{н.з}}$.

Приведенные в работе данные наглядно иллюстрируют необходимость учета при измерениях потенциалов нулевого заряда состояния и состава металлической фазы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова и
Научно-исследовательский институт
телефонной связи

Поступило
11 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Эршлер, Тр. совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1953, стр. 357.
² Л. И. Антропов, Тр. совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1953, стр. 380. ³ А. Н. Фрумкин, Тр. совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1953, стр. 21. ⁴ А. Frumkin, A. Gorodetzka, Zs. phys. Chem., **136**, Н. 3—4, 215; Н. 6, 451 (1928). ⁵ В. Л. Хейфец, Б. С. Красилов, ДАН, **109**, 586 (1956). ⁶ П. А. Полибин, А. И. Фройман, ЖЭТФ, **3**, 162 (1933). П. И. Долин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **14**, 886 (1940). ⁸ Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948). ⁹ В. Л. Хейфец, Л. С. Рейшахрит, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим. наук, № 169, 173 (1953).
¹⁰ Э. О. Аязян, ДАН, **100**, 473 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КРОНГАУЗ и Х. С. БАГДАСАРЬЯН

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ПРИ РАДИОЛИЗЕ РАСТВОРОВ
ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 30 XII 1956)

При действии ионизирующего излучения на органические растворы первично поглощенная энергия может передаваться от одного компонента другому, что приводит к несоблюдению «правила усреднения» (¹⁻⁵). Для выяснения влияния природы растворителя на передачу энергии мы изучали радиолиз растворов перекиси бензоила в бензоле, циклогексане и этилцетате. Радиолиз проводился под действием γ -лучей Co^{60} в отсутствие воздуха. Дифференциальная доза равнялась $1,74 \cdot 10^{15}$ эв/мл·сек. Йодометрически определялась начальная скорость распада перекиси, причем количество разложившейся перекиси не превышало 10—20% от ее начальной концентрации.

На рис. 1 показана зависимость начальной скорости радиолиза перекиси бензоила в бензоле от ее начальной концентрации. Из всей энергии, поглощаемой раствором, перекисью бензоила поглощается часть, пропорциональная электронной доле перекиси в растворе. Расчет числа молекул перекиси, распадающихся при поглощении самой перекисью 100 эв энергии, для концентрации 0,01 мол/л приводит к величине 1760. Эта величина в 20 раз превосходит число молекул перекиси, которое распалось бы при условии, что все 100 эв энергии, поглощенной перекисью, идут на разрыв связи —O—O—.

Для выяснения причин, обуславливающих высокий радиационный выход разложения перекиси бензоила, нами были поставлены опыты с дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ) для определения выхода свободных радикалов как из чистого бензола, так и из растворов в нем перекиси бензоила. Изменение концентрации ДФПГ определялось спектрофотометрически. Предварительно была определена критическая концентрация ДФПГ, т. е. концентрация, необходимая для захвата всех образующихся при радиолизе радикалов (⁶). Эта величина оказалась равной $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Установленный нами выход свободных радикалов при радиолизе чистого бензола, равный 0,75 на 100 эв, хорошо согласуется с данными других авторов (^{5,7}).

На рис. 1 точка В на оси ординат соответствует скорости образования свободных радикалов в чистом бензоле. Так как эта скорость значительно ниже скорости распада перекиси, то высокий радиационный выход разложения перекиси не может быть объяснен взаимодействием перекиси с этильными радикалами.

На рис. 2 показана полученная с ДФПГ (кривая I) зависимость скорости образования первичных свободных радикалов при облучении растворов перекиси в бензоле от концентрации перекиси. Для сравнения приведена кривая II, соответствующая начальному участку ОА кривой на рис. 1, построенная из расчета, что каждая распавшаяся молекула перекиси дает два радикала. Обе кривые практически совпадают. Отсюда следует, что радиолиз перекиси в бензоле протекает не по цепному механизму. При цепном распаде скорость обесцвечивания ДФПГ была бы меньше, чем скорость

распада перекиси в тех же условиях, так как ФДПГ «перехватывал» свободные радикалы, ведущие цепь. На отсутствие цепного распада указывает также то, что скорость радиолитического распада перекиси в присутствии метилметакрилата, который является сильным ингибитором цепного распада перекисей⁽⁸⁾, оказалась равной скорости радиолитического распада без него (рис. 1).

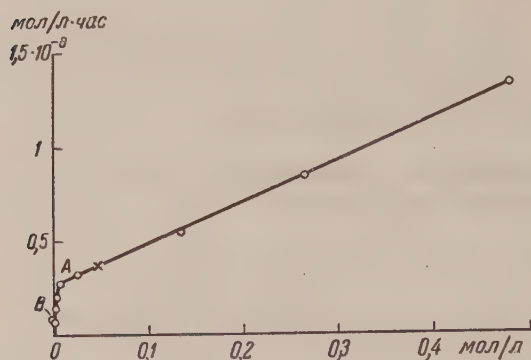


Рис. 1. Зависимость скорости радиолитического распада перекиси бензоила от начальной концентрации перекиси в бензоле. Крест — скорость радиолитического распада перекиси в присутствии 0,02 мол/л метилметакрилата

энергии от растворителя к растворенному веществу^(9,10). Можно ожидать, что введение флуорентов в раствор перекиси приведет к уменьшению скорости радиолитического распада перекиси, так как часть возбужденных молекул бензола будет передавать свою энергию молекулам флуорента.

На рис. 3 видно, что фенантрен и антрацен проявляют защитное действие по отношению к перекиси. Ангидрид бензойной кислоты также защищает

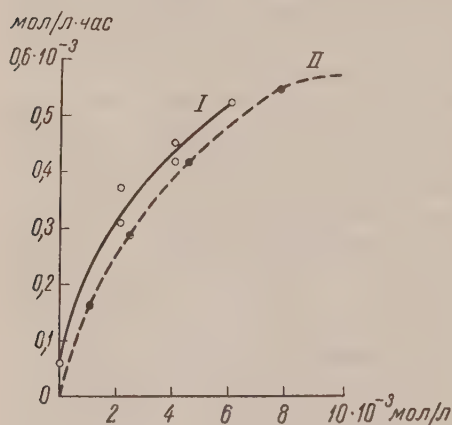


Рис. 2

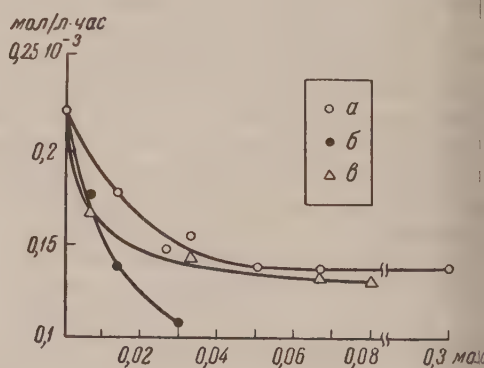


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости образования свободных радикалов от концентрации перекиси в бензоле: I — скорость расходования ФДПГ; II — удвоенная скорость распада перекиси. Рис. 3. Зависимость скорости радиолитического распада перекиси от концентрации добавок фенантрена (а), антрацена (б) и бензойного ангидрида (в). Концентрация перекиси бензоила $= 4,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

перекись от распада. Однако, как видно из рисунка, скорость радиолитического распада перекиси, достигнув предельного значения, далее не снижается с ростом концентрации защитных добавок. Это можно объяснить тем, что молекулы флуорента, получившие энергию от возбужденных молекул бензола, дезактивируются не только путем испускания света флуоресценции, но и

передавая энергию молекулам перекиси. Нетрудно показать, что это приводит к достижению предельного значения скорости распада перекиси при достаточно больших концентрациях флуорентов.

На рис. 4, I показана зависимость скорости радиолиза перекиси в циклогексане и этилацетате от ее начальной концентрации. Так как растворимость перекиси в циклогексане при комнатной температуре не превышает 0,03 мол/л, то проследить за изменением скорости радиолиза перекиси в циклогексане выше этой концентрации не удалось. Однако, как видно из рисунка, скорость радиолиза перекиси в обоих растворителях совпадает.

Введение в раствор перекиси в циклогексане или в этилацетате 0,02 мол/л метилметакрилата резко снижает скорость распада перекиси (рис. 4, II), что свидетельствует о цепном распаде перекиси при радиолизе в этих растворителях. Определение с помощью ДФПГ (критическая концентрация 10^{-3} мол/л) выхода свободных радикалов из чистых растворителей и из растворов перекиси в них показывает, что в присутствии перекиси скорость образования свободных радикалов практически равна скорости образования их из чистых растворителей. Следовательно, передачи энергии от растворителей к перекиси не происходит, так как в противном случае, кроме радикалов, образующихся из растворителя, образовывались бы радикалы за счет распада перекиси, вызванного передачей энергии (как это наблюдалось в бензольных растворах).

Очевидно, цепной распад перекиси инициируется радикалами, образующимися при радиолитическом распаде растворителя. Используя принцип стационарности, можно получить для скорости цепного распада перекиси V следующее выражение:

$$V = k_p (v_{ин} / k_{об})^{1/2} [ПБ] + v_{ин},$$

где k_p и $k_{об}$ — константы развития и обрыва цепи, $v_{ин}$ — скорость иницирования. Значение $v_{ин}$ можно определить, экстраполируя прямолинейный участок кривой I (рис. 4) до пересечения с осью ординат. Несоблюдение линейной зависимости для скорости распада при концентрациях перекиси, больше 0,1 мол/л связано с ингибирующим действием ароматических продуктов распада перекиси (¹¹). Как видно из рис. 4, в присутствии небольших количеств бензола и фенантрена скорость разложения перекиси значительно уменьшается. Из наклона прямой II (цепной распад в присутствии метилметакрилата не происходит) можно вычислить радиационный выход разложения перекиси за счет поглощения энергии самой перекисью. Эта величина составляет 40 молекул на 100 эв.

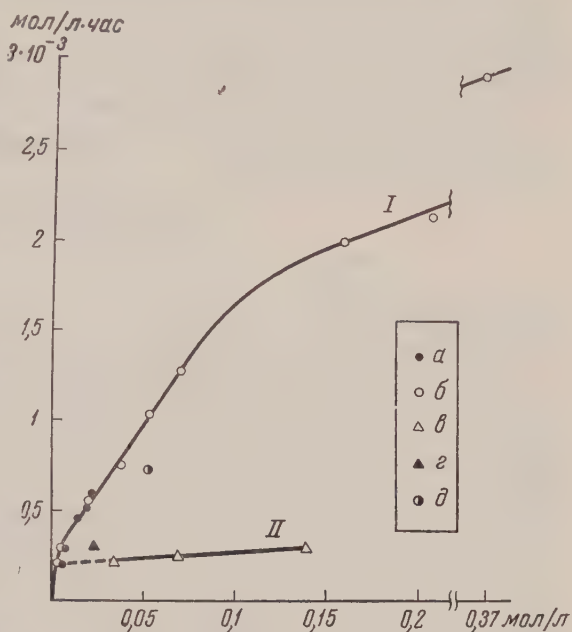


Рис. 4. Зависимость скорости радиолиза перекиси от ее начальной концентрации в растворах циклогексана (а), этилацетата (б), этилацетата в присутствии метилметакрилата 0,02 мол/л (в), фенантрена 0,1 мол/л (г) и бензола 0,4 мол/л (д)

Из сравнения данных по радиолизу перекиси бензоила в различных растворителях видно, что передача энергии от растворителя к растворенному веществу существенно зависит от природы растворителя.

Рассмотрим следующие процессы, происходящие при радиолизе растворов перекиси в бензоле: 1) образование возбужденных молекул бензола при поглощении энергии излучения; 2) спонтанная дезактивация возбужденных молекул бензола; 3) передача энергии от возбужденных молекул бензола к перекиси и распад последних; 4) распад перекиси за счет поглощения энергии γ -излучения самой перекисью.

На основании предложенной схемы, исходя из принципа стационарности, можно получить для скорости радиолиза перекиси бензоила в бензоле следующее выражение:

$$V = \frac{I_{\text{абс}} k_1 k_3 [\text{ПБ}]}{k_2 + k_3 [\text{ПБ}]} + k_4 I_{\text{абс}} [\text{ПБ}], \quad (1)$$

где $I_{\text{абс}}$ — поглощенная раствором энергия; k_1 , k_2 , k_3 , и k_4 — константы скоростей реакций 1, 2, 3 и 4.

При малых концентрациях перекиси поглощение энергии самой перекисью мало и вторым слагаемым в уравнении (1) можно пренебречь (участок OA, рис. 1). В этом случае $1/V$ линейно зависит от $1/[\text{ПБ}]$, что позволяет графически найти k_2/k_3 ($4 \cdot 10^{-6}$ мол/л). Зная эту величину, можно оценить среднее время жизни возбужденных молекул бензола, используя обычную теорию гашения флуоресценции⁽¹²⁾. Предполагая, что дезактивация возбужденных молекул бензола происходит при каждом соударении с молекулами перекиси, получаем время жизни возбужденных молекул $\sim 10^{-7}$ сек.

Можно предположить, что при увеличении концентрации перекиси выше 0,01 мол/л (прямолинейный участок кривой рис. 1) все возбужденные молекулы бензола, способные передавать энергию перекиси, дезактивируются только по реакции 3, и дальнейший рост скорости с концентрацией обусловлен собственным поглощением энергии самой перекисью. Однако более детальный анализ хода кривой при высоких концентрациях заставляет допустить существование возбужденных молекул бензола с более коротким временем жизни в возбужденном состоянии, которые начинают играть существенную роль при повышении концентрации перекиси.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
27 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Manion, M. Burton, J. Phys. Chem., **56**, 560 (1952). ² M. Burton, W. Patrick, J. Phys. Chem., **58**, 421 (1954). ³ W. Patrick, M. Burton, J. Phys. Chem., **58**, 424 (1954). ⁴ Т. С. Никитина, Х. С. Багдасарьян, Сборн. работ по радиационной химии, М., 1955. ⁵ L. Bouby, A. Chapiro, J. Chim. Phys., **52**, 643 (1955). ⁶ A. Chapiro, J. Chim. Phys., **51**, 165 (1954). ⁷ E. Weber, P. Forsyth, R. Schuler, Rad. Res., **3**, 68 (1955). ⁸ Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, ЖФХ, **27**, 427 (1953). ⁹ H. Kallmann, M. Furst, Phys. Rev., **79**, 857 (1950). ¹⁰ H. Kallmann, M. Furst, Phys. Rev., **94**, 503 (1954). ¹¹ K. Nozaki, P. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1686 (1946). ¹² S. I. Wawilow, I. M. Frank, Zs. Phys., **69**, 100 (1931).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. В. НЕРПИН и Н. Ф. БОНДАРЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ СЛОЕВ
ЖИДКОСТИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЯХ МЕТОДОМ
ФИЛЬТРАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 I 1957)

Прежними исследованиями было установлено, что нормальная вязкость малолетучих неполярных жидкостей сохраняется вплоть до твердой поверхности, а в полярных — до границы сольватных слоев (1).

Для изучения механических свойств летучих жидкостей (водных растворов электролита) мы применили фильтрационный вискозиметр, прием в качестве узкопористого фильтра использовались высококонцентрированные бензолно-водные эмульсии, стабилизированные сапонином. Помимо этого, наблюдение над влиянием фильтрации на устойчивость системы способно дать прямое указание о роли механических свойств тонких слоев в устойчивости эмульсии. Строение эмульсии видно на микрофотографии (рис. 1). Хорошая видимость системы в микроскоп и образование однородных слоев параллельными * граничными поверхностями соседних капель облегчают выполнение фильтрационных расчетов, позволяя оценить величину вязкости и предельных напряжений сдвига в исследуемой жидкости. В случае понижения температуры до $0^{\circ}, +5,5^{\circ}$ С бензолные капли становятся твердыми, водные же слои остаются жидкими.

Толщина слоев определялась делением объема водной среды, содержащейся в единице объема системы, на половину ее удельной поверхности. Последняя находилась из микрофотографии эмульсии по формуле (4):

$$\Omega = \frac{4}{\lambda},$$

где λ — среднее значение отрезка, отсекаемого на произвольной прямой стенками капель.

Выполненные расчеты для предельных по концентрации эмульсий, приготовленных на 10% водном растворе сапона, показали, что средняя толщина водных слоев имеет порядок 10^{-5} см. Малая толщина слоев обеспечивает низкое значение вязкостных напряжений в жидкости во время фильтрации при легко измеримых перепадах давления, что позволяет обнаруживать очень малые пластические напряжения сдвига в жидкостях, строго подчиняющихся ньютоновскому закону и следующих известному закону Шведова — Бингама.

В то же время при относительно высоких значениях перепада давления может быть определена истинная вязкость жидкости в тонком слое.

Приготовление эмульсий предельно высокой концентрации велось при помощи спирали в мерном цилиндре (5) (97,3—97,6% бензола и 2,4—2,7% водного раствора стабилизатора). Попытки увеличения концентрации бензола приводили во всех случаях к выделению избыточного его количества с поверхности системы. Эмульсия укладывалась в специальный патрон, камерой диаметром 5,5 см и толщиной 0,6 см, к которому с одной стороны

* Параллельность граничных поверхностей свободных пленок была установлена экспериментально (2) и вытекает из теории равновесия таких слоев (3).

подводилась под напором вода, а с другой присоединялась тонкая мерная трубка, находящаяся в горизонтальном положении.

Для определения величины истинной вязкости фильтрация велась при напорах порядка 100 см. Для определения предельных напряжений сдвига напор снижался до величины, соответствующей начальному градиенту фильтрации, при котором движение жидкости практически прекращалось. Сдвиговая прочность жидкости в слоях определялась также по отклонениям фильтрации от закона Дарси при снижении напора.

Для определения порядка величины вязкости и величины сдвиговых напряжений у граничных поверхностей использовались следующие приближенные выражения, основанные на известных уравнениях движения жидкости между параллельными стенками:

$$\eta = \frac{\rho g \chi H^3 I}{R 12 q_{уд}}; \quad \tau_0 = \frac{\rho g \Pi}{\Omega} I_0. \quad (1)$$

Здесь $q_{уд}$ — удельный расход, приходящийся на единицу сечения образца; R — коэффициент, учитывающий извилистость путей фильтрации; I — градиент напора; I_0 — начальный градиент; Π — пористость; χ — удельный периметр слоев в сечении фильтра, определяемый из соотношения $2\chi = \Omega$. Для случая обтекания капель эмульсии можно положить $R = 2$.

Для определения величины τ_0 по отклонению фильтрации от закона Дарси можно, используя известные решения для вязко-пластического течения⁽⁶⁾, получить следующее уравнение, устанавливающее связь между начальным градиентом фильтрации I_0 и отношением фактического расхода q при градиенте I к расходу q_D , который должен был бы проходить через фильтр при этом напоре, но при строгом подчинении фильтрации закону Дарси:

$$\left(\frac{I_0}{I}\right)^3 - 3\left(\frac{I_0}{I}\right) - 2\left(\frac{q}{q_D} - 1\right) = 0.$$

Основные выводы из проведенных опытов состоят в том, что жидкость, содержащаяся в разделяющих отдельные капли тонких слоях обладает нормальной вязкостью, свойственной жидкости в объеме; вместе с тем в ней обнаружилось следы пластичности, проявляющиеся в виде предельного сдвигового напряжения τ_0 порядка $5 \cdot 10^{-3}$ дин·см⁻², преодолевающегося при движении жидкости.

Эти выводы относятся как к слоям, разделяющим жидкие капли, так и к слоям, разделяющим затвердевшие частицы бензола.

Приведем пример определения η и τ_0 для эмульсии концентрации 97,5%. По описанному выше способу получены следующие значения удельной поверхности и смоченного периметра: $\Omega = 5200$ см⁻¹ и $\chi = 2600$ см⁻¹. Деля удельный объем водной среды на половину удельной поверхности найдем, что средняя толщина слоев равна $0,96 \cdot 10^{-5}$ см. При напоре в 100 см и толщине образца 0,5 см через фильтр проходил поток, характеризующийся удельным расходом $q_{уд} = 2,55 \cdot 10^{-6}$ см/сек. Подставляя приведенные значения в формулу для вязкости η , найдем, что она имеет величину $0,734 \cdot 10^{-2}$, что по порядку совпадает с обычным значением вязкости воды при комнатной температуре*.

* Имеющееся отклонение легко объясняется тем, что мы в расчете не учли наличие гидродинамических утолщений в местах контакта граничных поверхностей. При увеличении в процессе эмульгирования дисперсности системы слоев, разделяющие вновь возникающие границы, должны формироваться в основном за счет объемов жидкости, содержащейся в этих трехугольниках. В исследованных эмульсиях предельной концентрации эти, сперва хорошо заметные утолщения исчезают из поля зрения, и, следовательно, их размер не может быть более 0,2—0,3 μ . Зная этот размер, легко подсчитать часть потока, который может проходить по таким путям.

Используя формулу для потока через капилляры треугольной формы

$$q = \frac{V \sqrt{3} a^4 \rho g I}{R 320 \eta},$$

Для определения величины τ_0 в рассматриваемом случае были сопоставлены результаты опытов по фильтрации через один и тот же образец при порках в 1 м и 1,5 см; по отношению q/q_D было найдено значение начального градиента фильтрации $I_0 = 0,6$ по формуле (1) определено, что величина τ_0 имеет порядок $3 \cdot 10^{-3}$ дин·см⁻².

С целью проверки влияния содержания электролитов в водном растворе на толщину слоев и ход фильтрации была проведена серия опытов с эмульсиями, приготовленными из водных растворов с различным содержанием электролита (NaCl), а именно: 10^{-4} N, 10^{-3} N, 10^{-2} N, и 10^{-1} N.

Через эмульсии фильтровался тот же водный раствор, который шел на приготовление эмульсии.

Результаты опытов показывают, что при увеличении концентрации электролита

уменьшается фильтрационный поток (рис. 2 и 3). Из микрофотографий

при этом было видно, что с ростом концентрации электролита дисперсность системы повышается, чему соответствует уменьшение средней толщины водных слоев.

Уменьшение проницаемости образцов эмульсии наблюдается только до определенного значения концентрации электролита порядка 10^{-2} N. При повышении концентрации сверх 10^{-2} N фильтрационный поток вновь увеличивается (рис. 3). Этому факту может быть дано следующее объяснение.

Согласно теории, подтверждаемой прямыми экспериментами (3), при повышении концентрации электролита наряду с уменьшением толщин водных слоев происходит снижение предельной величины развиваемого ими расклинивающего давления. Оба эти фактора ухудшают

условия дробления капель, так как подвижность жидкости в слоях по мере утончения уменьшается, что ухудшает возможность быстрого образования новых слоев, разделяющих капли, а снижающийся силовой барьер, препятствующий коалесценции капель, ограничивает степень дисперсности, так как повышение последней влечет за собой повышение капиллярного

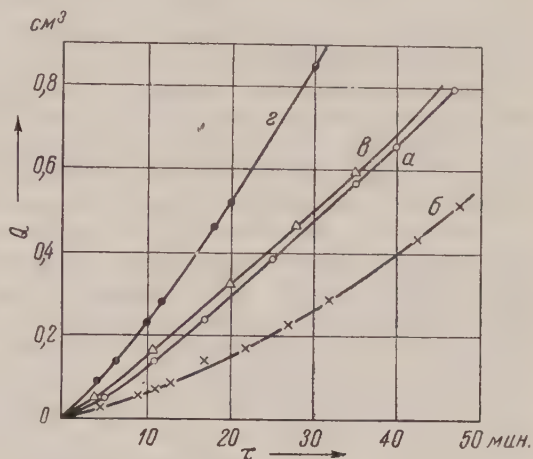


Рис. 2. Ход фильтрации водных растворов через образцы эмульсии: а — 10^{-1} N, б — 10^{-2} N, в — 10^{-3} N, г — 10^{-4} N

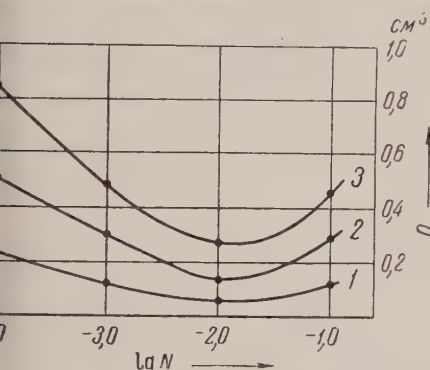


Рис. 3. Объем раствора электролита различной концентрации, профильтрованного через вискозиметр за одинаковые промежутки времени: 1 — через 10 мин., 2 — через 20 мин., 3 — через 30 мин.

а — размер стороны треугольника; R — коэффициент извилистости путей, который мы должны здесь принять равным $R = \frac{\pi}{2}$. Полагая вязкость нормальной и найдя число утолщений на 1 см² из микрофотографий ($4,25 \cdot 10^6$) утолщений, мы найдем, что в нашем случае поток, проходящий через эти пути составляет $2,3 \cdot 10^{-7}$ см·сек⁻¹, т. е. около 10% полного потока.

лапласовского давления на слои со стороны капель, возникающего за счет куполообразной их формы на границе фильтра.

Ухудшение условий эмульгирования должно приводить к задерживанию водного раствора в гиббсовских утолщениях и повышению доли их участия в фильтрации, что и определяет повышение проницаемости системы.

Сохранение устойчивости рассматриваемой эмульсии при наличии фильтрации по слоям, когда предельное сопротивление сдвигу преодолено, и изменение фильтрации и дисперсности при различном содержании электролитов в одной среде указывают на термодинамический характер равновесия слоев, обусловленный в рассматриваемом случае в основном ионно-электростатическим слагающим расклинивающегося давления.

Интересно также отметить, что здесь в основе процесса желатинирования системы лежат силы молекулярного и ионно-электростатического взаимодействия. Действительно, компоненты системы обладают практически нормальной текучестью, в то время как система в целом представляет собой гель, обладающий значительным модулем сдвиговой упругости. Природа такой упругости была уже рассмотрена в прежних работах ^(7,8).

Авторы приносят искреннюю благодарность Б. В. Дерягину за обсуждение результатов работы и ценные советы при ее выполнении и Л. Я. Кремневу за содействие в проведении экспериментов.

Ленинградский институт
инженеров водного транспорта

Поступило
22 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Карасев, Б. В. Дерягин, Колл. журн., 15, в. 5 (1953). ² Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, Колл. журн., 15, в. 6 (1953). ³ Б. В. Дерягин, С. В. Нерпин, ДАН, 99, № 6 (1954). ⁴ Б. В. Дерягин, ДАН, 53, № 7 (1946). ⁵ М. Я. Кремнев, В. С. Куприк, ДАН, 80, № 4 (1951). ⁶ М. П. Волович, А. М. Гуткин, ЖТФ, 16, № 3 (1946). ⁷ Б. Дерягин, Е. Обухов, ЖФХ, 7 (1936). ⁸ И. Ф. Ефремов, С. В. Нерпин, ДАН, 113, № 4 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. С. ПАЛАТНИК и А. И. ЛАНДАУ

ОБОБЩЕННАЯ ФОРМУЛИРОВКА НЕРАВЕНСТВА ГИББСА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 XII 1956)

Обозначения: V, S, P, T — соответственно, объем, энтропия, давление, температура всей гетерогенной системы; M_i и \mathcal{M}_i — соответственно, масса и химический потенциал i -го компонента по всей системе, v_j, s_j, p_j — соответственно, удельный объем, удельная энтропия и масса j -й фазы системы; x_{ij} и μ_{ij} — соответственно, концентрация и химический потенциал i -го компонента в j -й фазе; n и r — соответственно, число компонентов и число фаз в системе.

Любая многокомпонентная гетерогенная система, в том числе и такая, в отдельных фазах которой отсутствуют один или несколько компонентов (т. е. растворимостью этих компонентов в данных фазах можно пренебречь), может быть представлена с помощью матрицы концентраций $\|x_{ji}\|$ ($j = 1, 2, \dots, n; i = 1, 2, \dots, r$). При аналитическом рассмотрении термодинамических систем обычно неявно предполагается, что ранг этой матрицы максимален, т. е. ее дефект $\sigma = 0$. Так, выведенные Гиббсом ⁽¹⁾ правило фаз и неравенство $r \leq n + 2$ относятся лишь к таким термодинамическим системам, для которых $\sigma = 0$.

Можно, однако, представить реально существующие термодинамические системы с $\sigma > 0$. Примером могут служить системы с $\sigma = 1$ при $r \leq n$, упоминание о которых имеется в работе Гиббса ⁽¹⁾, (стр. 147—148) и которые более подробно были рассмотрены А. В. Стонкиным ⁽²⁾.

Как будет видно из дальнейшего, случай системы с $\sigma = 1$ при $r \leq n$ является частным и число возможных термодинамических систем с $\sigma > 0$ значительно больше. К ним принадлежат определенные термодинамические системы с экстремумом давления и температуры, с одинаковым концентрационным составом различных фаз (например, фазы в точках разных концентраций, аллотропные фазы), некоторые системы, в отдельных фазах которых участвуют не все компоненты, и т. п. Задачей настоящей работы является выяснение закономерностей, которым подчиняются термодинамические системы с $\sigma > 0$.

Нетрудно убедиться, прежде всего, что, независимо от значения σ , для любой равновесной термодинамической системы выполняются равенства давлений, температур и химических потенциалов соответствующих компонентов в фазах, а также имеют место уравнения Гиббса — Дюгема, записанные для каждой фазы гетерогенной системы в отдельности. Число интенсивных термодинамических степеней свободы ⁽³⁾ для незамкнутой системы может быть определено как из уравнений Гиббса — Дюгема ^(1, 2), так и из равенств химических потенциалов ⁽⁴⁻⁷⁾.

Если на термодинамическую систему налагаются какие-либо дополнительные условия или связи, эти условия, очевидно, необходимо прибавить к уравнениям Гиббса — Дюгема или к равенствам химических потенциалов. Прежде, чем будет произведен подсчет числа термодинамических степеней свободы системы. В рассматриваемом случае такими дополнительными условиями являются условия, связанные с равенством дефекта матрицы концен-

траций величине σ , где $\sigma \geq 0$. Равенства химических потенциалов совместно с указанными условиями можно записать следующим образом:

$$\mu_{i1}(P, T; x_{11}, \dots, x_{n1}) = \dots = \mu_{ir}(P, T; x_{1r}, \dots, x_{nr}), \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (1)$$

$$x_{1j} + x_{2j} + \dots + x_{nj} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, r; \quad (2)$$

$$\begin{vmatrix} x_{11} & \dots & x_{1, r-\kappa-\sigma} & x_{1j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{r-\kappa-\sigma, 1} & \dots & x_{r-\kappa-\sigma, r-\kappa-\sigma} & x_{r-\kappa-\sigma, j} \\ x_{i1} & \dots & x_{i, r-\kappa-\sigma} & x_{ij} \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{matrix} i = r - \kappa - \sigma + 1, \dots, n, \\ j = r - \kappa - \sigma + 1, \dots, r, \end{matrix} \quad (3)$$

где κ — наибольшее из чисел $r - n$ и 0 и $\det \|x_{lm}\| \neq 0$ ($l, m = 1, 2, \dots, r - \kappa - \sigma$). При $x_{uv} = 0$ соответствующая функция $\mu_{uv}(P, T; x_{1v}, x_{2v}, \dots, x_{nv})$ выпадает из равенства (1).

Аналогично уравнения Гиббса — Дюгема совместно с условиями нематриальности ранга матрицы концентраций будут записаны следующим образом:

$$-v_j dP + s_j dT + x_{1j} dM_1 + x_{2j} dM_2 + \dots + x_{nj} dM_n = 0, \quad j = 1, 2, \dots, r; \quad (4)$$

$$\begin{vmatrix} x_{11} & \dots & x_{1, r-\kappa-\sigma} & x_{1j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{r-\kappa-\sigma, 1} & \dots & x_{r-\kappa-\sigma, r-\kappa-\sigma} & x_{r-\kappa-\sigma, j} \\ x_{i1} & \dots & x_{i, r-\kappa-\sigma} & x_{ij} \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{matrix} i = r - \kappa - \sigma + 1, \dots, n, \\ j = r - \kappa - \sigma + 1, \dots, r. \end{matrix} \quad (5)$$

В соотношениях (1) — (3) переменными являются величины P, T и все x_{ij} , а химические потенциалы μ_{ij} — функциями от этих переменных. В соотношениях же (4) — (5) переменными являются величины P, T и все M_i , а функциями от этих переменных — величины v_j, s_j и все x_{ij} . В связи с этим соотношения (3) и (5), одинаковые по форме, имеют различное содержание.

Однако легко видеть, что и соотношения (3), и соотношения (5) налагают на термодинамическую систему одинаковое число связей. Последнее справедливо и в том случае, если часть указанных соотношений представляет собой тождества.

Итак, мы записали две системы уравнений: систему (1) — (3) и систему (4) — (5), каждая из которых должна накладывать на незамкнутую термодинамическую систему с $\sigma \geq 0$ одинаковое число условий (связей). Нетрудно убедиться, что при $\sigma \leq 2 - \kappa$ обе указанные системы уравнений действительно дают при соответствующем подсчете одинаковое число интенсивных термодинамических степеней свободы. Однако при $\sigma > 2 - \kappa$ становится не максимальным ранг следующей матрицы, составленной из коэффициентов при всех дифференциалах в соотношениях (4):

$$\begin{pmatrix} -v_1 & s_1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{n1} \\ -v_2 & s_2 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ -v_r & s_r & x_{1r} & x_{2r} & \dots & x_{nr} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

В связи с этим в системе (4) — (5) появляются дополнительные по сравнению с системой уравнений (1) — (3) степени свободы. Такое расхождение в числе степеней свободы указывает на невозможность существования равновесной термодинамической системы с $\sigma > 2 - \kappa$. Таким образом, всегда

$\leq 2 - \kappa$. Так как, очевидно, σ есть неотрицательная величина, то полученное нами неравенство мы можем записать еще следующим образом:

$$0 \leq \sigma + \kappa \leq 2. \quad (7)$$

Соотношение (7) представляет собой обобщение неравенства Гиббса: $r \leq n + 2$, или $\kappa \leq 2$, на случай термодинамических систем с $\sigma \geq 0$. Мы назовем его матричным условием равновесия фаз, так как в него входит величина дефекта σ матрицы концентраций $\|x_{ij}\|$. Метод, примененный при выводе соотношения (7), представляет собой вместе с тем новый, отличный от ранее применявшихся ^(1, 2, 4-7) способ доказательства неравенства Гиббса.

Зафиксируем теперь в уравнениях (1)–(3) и (4)–(5) величину P или T . При этом из соотношений (4) выпадут члены с dP или члены с dT , и матрица (6) примет следующие два возможных вида:

$$\begin{pmatrix} -v_1 & x_{11} & \dots & x_{n1} \\ -v_2 & x_{12} & \dots & x_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -v_r & x_{1r} & \dots & x_{nr} \end{pmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} s_1 & x_{11} & \dots & x_{n1} \\ s_2 & x_{12} & \dots & x_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_r & x_{1r} & \dots & x_{nr} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Легко видеть, что при $\sigma \leq 1 - \kappa$ матрицы (8) сохраняют максимальный ранг и, соответственно этому, системы уравнений (1)–(3) и (4)–(5) дают при подсчете одинаковое число термодинамических степеней свободы незамкнутой системы. При $\sigma > 1 - \kappa$ матрицы (8) будут уже в любом случае обладать не максимальным рангом. В этом случае системы уравнений (1)–(3) и (4)–(5) будут давать при подсчете различное число степеней свободы, что указывает на невозможность существования равновесной термодинамической системы с $\sigma > 1 - \kappa$ при $P = \text{const}$ (или $T = \text{const}$). С другой стороны, при $P \neq \text{const}$ и $T \neq \text{const}$ возможен случай термодинамической системы с $\sigma + \kappa = 2$. Из сравнения обоих случаев вытекает, что при $\sigma + \kappa = 2$ в термодинамической системе должно осуществляться неинвариантное равновесие, которое при фиксировании P или T переходит в переопределенность. Аналогичным образом (фиксируя в уравнениях (1)–(3) и (4)–(5) величины P и T и сравнивая затем этот случай с тем, когда $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$) легко убедиться, что при $P \neq \text{const}$ и $T \neq \text{const}$ и $\sigma + \kappa = 1$ в термодинамической системе осуществляется моновариантное равновесие, переходящее при фиксировании P или T в неинвариантное равновесие, а при фиксировании и P и T — в переопределенность. Заметим, что в частном случае термодинамической системы с $\sigma = 1$ при $\kappa = 0$ (т. е. при $r \leq n$) моновариантные свойства такой системы были впервые отмечены А. В. Сторонкиным ⁽²⁾.

В свете полученных результатов становится ясным смысл условий (7). Очевидно, он сводится к тому, что при $\sigma + \kappa > 2$ в термодинамической системе (в каких-либо фундаментальных уравнениях, описывающих данную систему) возникает переопределенность даже в том случае, если P и T системы не фиксированы заранее. Непосредственной проверкой легко убедиться, что, действительно, такая переопределенность возникает при $\sigma + \kappa > 2$ в системе уравнений (1)–(3). В частности, как известно, переопределенность возникает в системе (1)–(3) при $\sigma = 0$ и $\kappa > 2$.

Переопределенность в системе уравнений (1)–(3) может быть в общем случае заключена не во всей этой системе уравнений, а в определенной группе соотношений из этой системы. Точно так же неинвариантная определенность переменных при $\sigma + \kappa = 2$ или моновариантная определенность переменных при $\sigma + \kappa = 1$ (в обоих случаях $P \neq \text{const}$ и $T \neq \text{const}$) может быть в общем случае присуща не всей системе уравнений (1)–(3), а определенной группе соотношений из этой системы.

С помощью обобщенного правила «центра тяжести» ⁽⁸⁾ нетрудно убедиться, что $\sigma + \kappa = z$, где z — число масс фаз m_j , могущих произвольно изменяться

при фиксированных значениях величин P , T и M_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Отсюда вытекает следующий критерий нонвариантных и моновариантных свойств термодинамической системы: при $z = 1$ система обладает моновариантными и при $z = 2$ — нонвариантными свойствами. При $z = 3, 4 \dots$ мы должны были бы по аналогии с предыдущими двумя случаями получить термодинамическую систему, обладающую отрицательной вариантностью, равной, соответственно, $-1, -2, \dots$. В действительности же при $z > 2$ термодинамическая система не может быть осуществлена как равновесная система, а «отрицательной вариантности» в математическом смысле соответствует переопределенность в системе уравнений (1)–(3). С этой точки зрения мы можем еще по-новому уяснить физический смысл матричного условия равновесия фаз (7) (т. е. условия $z \leq 2$). Действительно, при $\sigma + \kappa = z > 2$ даже задание основного набора ⁽³⁾ внешних параметров V, S и всех M_i не дает возможности однозначно определить все массы m_j термодинамической системы, т. е. все ее внутренние параметры (к числу которых относятся и массы m_j). С другой стороны, из фундаментальных уравнений термодинамической системы следует ^(1, 9), что максимальное число независимых внешних параметров системы равно $n + 2$ и величины V, S и все M_i исчерпывают это число. Таким образом, при $\sigma + \kappa = z > 2$ термодинамическая система или является существенно не разрешимой однозначно, что в принципе не может быть допущено, или же фундаментальные уравнения неполно отражают в рассматриваемом случае термодинамическую систему, т. е. утрачивают свое название фундаментальных уравнений. Как видим, матричное условие равновесия фаз (7) разрешает все возникшие затруднения, запрещая существование равновесных систем с $\sigma + \kappa > 2$.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
17 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, 1950. ² А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, 1948. ³ Л. С. Палатник, А. И. Ландау, ДАН, 102, 125 (1955). ⁴ М. Планк, Введение в теоретическую физику, ч. 5, Теория теплоты, 1935. ⁵ Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1936. ⁶ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 1951. ⁷ М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, 1951. ⁸ Л. С. Палатник, ДАН, 95, 1227 (1954). ⁹ Д. С. Коржинский, ДАН, 64, 361 (1949).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. СЕМЕНОВ

**МЕТОД ПРОВЕРКИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ
ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 XII 1956)

Для исследования свойств газов при высоких температурах в последнее время используется ударная труба*. В настоящей работе рассматривается метод проверки уравнения состояния и определения энергии диссоциации ионизации газов** в ударной трубе. В работе (2) результаты измерений скорости стационарной детонации в 50% смеси кислорода и дициана были со- оставлены с расчетами по теории Зельдовича (3) для условий термодинами- еского равновесия непосредственно за фронтом детонации. Установлено, то наиболее вероятным является $L_{N_2} = 9,76$ эв и $D_{CO} = 11,1$ эв. Однако абота (2) имеет существенные недостатки, а метод не может быть признан ниверсальным (4).

Другие способы исследования основаны на измерении скорости удар- ой волны, полностью определяющей равновесное состояние газа за ее ронтом, и на измерении другого параметра, что в совокупности позволяет роверить ту константу в уравнении состояния, которая ставится под сомне- ие (например, энергию диссоциации или ионизации). Так, в работе (4) омимо скорости ударной волны измерялась скорость поршня, создаю- дею эту волну, а в работе (5) — скорость ударной волны, отраженной от акрытого торца трубы. В работе (6) вторым измеряемым параметром бы- о число M^{***} .

В заметке (7) предложено определять изменение скорости ударной вол- ы при изменении концентрации исследуемого газа в смеси с каким-либо дноатомным газом (для ослабления влияния неидентичности разрушения иафрагмы давление толкающего газа и исследуемых смесей берется постоян- ым). Все эти методы имеют ряд недостатков.

Известно, что непосредственно за фронтом падающей и отраженной удар- ой волн существуют большие зоны релаксации, в которых термодинами- еское равновесие отсутствует. Это объясняется тем, что при относительно евысоких температурах за ударной волной происходит медленное воз- уждение колебательных степеней свободы, а при высоких температурах воз- икают большие отклонения внутренней энергии от равновесных значений, связи с чем энергия диссоциации как бы завышается. Кроме того, при отра- жении ударной волны происходит значительное (в 5—10 раз) сокращение бласти однородных параметров, что затрудняет исследование.

Далее, наличие пограничного слоя, развившегося на стенках ударной рубы, оказывает влияние на скорость газа за падающей волной и обуслов-

* См. библиографию к работе (1).

** Спектральные данные ряда основных двухатомных молекул (например, N_2 , CO и др.) о могут быть однозначно интерпретированы (13) для определения их энергии диссоциации. роверка может быть выполнена, но не всегда исчерпывающим образом, методом взрыва (1) или масспектроскопически (12).

*** Отметим, что в исследованном в работе (6) диапазоне давлений, зависимость числа 1 от скорости ударной волны не является однозначной, как полагают ее авторы.

ливает взаимодействие отраженной волны с пограничным слоем; это вносит погрешности в измерения. Известно также, что фронт ударной волны может не совпадать с началом свечения ⁽⁸⁾.

Таким образом, неточность измерения скорости ударной волны и частиц за ней может дать большие погрешности в величине относительной плотности. В ударной трубе с успехом может быть применен иной метод проверки уравнения состояния, в котором наряду со скоростью ударной волны измеряется угол присоединенного косо́го скачка на клинообразных моделях различного угла раствора. Отношение плотностей в косом скачке уплотнения равно:

$$\frac{\bar{\rho}}{\rho_0} = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\operatorname{tg} (\vartheta - \varphi)},$$

где ρ_0 , $\bar{\rho}$ — соответственно плотность газа перед скачком и за ним; ϑ — угол присоединенного косо́го скачка уплотнения при повороте потока на угол φ .

Сопоставление экспериментальных данных с теоретическим расчетом позволяет определить истинное уравнение состояния.

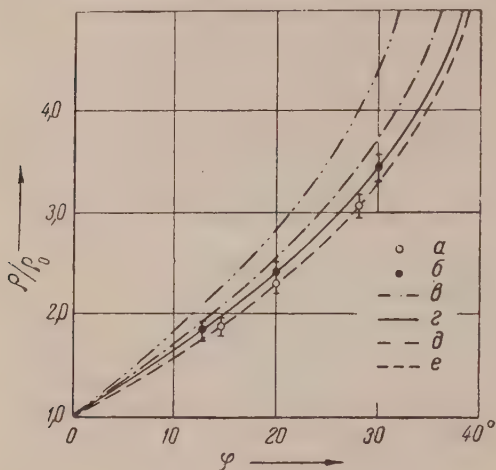


Рис. 2. Проверка уравнения состояния. а, б — эксперимент в ударной трубе (а — азот, б — воздух), в — е — теоретический расчет. Воздух: в — по термодинамическим функциям работы ⁽¹⁰⁾, $D_{N_2} = 7,38$ эв, г — по функциям Энергетического института АН СССР, $D_{N_2} = 9,76$ эв. Азот: д — по данным работы ⁽⁹⁾, $D_{N_2} = 7,38$ эв, е — по данным работы ⁽⁹⁾ и Энергетического института АН СССР, $D_{N_2} = 9,76$ эв

с наличием пограничного слоя на модели, не велика и ее легко учесть.

4. Значительно ослабляется влияние пограничного слоя, возникшего на стенках трубы.

5. Величины углов присоединенного скачка относительно слабо зависят от скорости набегающей ударной волны, а также от давления в покоящемся газе перед ней.

6. Метод универсален и может быть использован для проверки уравнения состояния любого газа в широком диапазоне температур и давлений.

Типичные результаты экспериментов показаны на рис. 1, на котором приведены теньевые фотографии течения за ударной волной в воздухе. Видны слабые возмущения (по которым можно определить число М), ударная волна и присоединенный скачок уплотнения. На рис. 2 теоретические данные сопоставлены с экспериментом. Для расчета косо́го скачка уплотнения в азоте использованы данные Энергетического института АН СССР и рабо-

Достоинства, обеспечивающие высокую точность настоящего метода, состоят в следующем:

1. Отношение плотности в косом скачке уплотнения весьма чувствительно к энергии диссоциации и ионизации.

2. При наличии в ударной трубе потока достаточной прочности (большая времянастойчивость установления равновесия в газе за ударной волной и формирования косо́го скачка уплотнения) неравновесность не будет оказывать заметного влияния на величину угла присоединенного косо́го скачка, так как набегающий поток газа имеет высокую температуру, а возмущения параметров в косых скачках относительно невелики.

3. Основными экспериментальными данными являются угловые величины, которые могут быть измерены достаточно просто и с необходимой степенью точности. Поправка, связанная

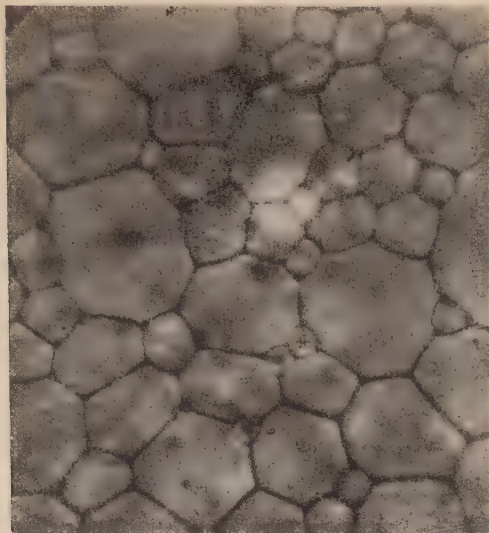


Рис. 1. Структура высококонцентрированной эмульсии (не предельной).

К статье С. С. Семенова, к стр. 842

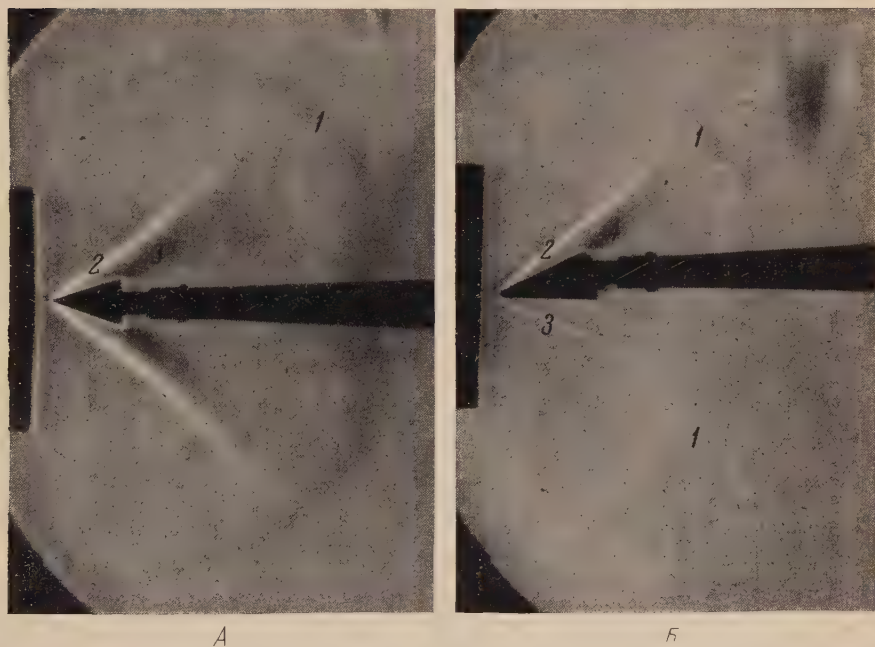


Рис. 1 А — присоединенный скачок уплотнения на клине за ударной волной в воздухе: 1 — ударная волна, 2 — скачок уплотнения, 3 — разрежение; Б — присоединенный скачок уплотнения и волна Маха на полуклине за ударной волной в воздухе: 1 — ударная волна, 2 — скачок уплотнения, 3 — разрежение, 4 — волна Маха

ы⁽⁹⁾, а для воздуха — термодинамические функции Бете ($D_{N_2} = 7,38$ эв)⁽¹⁰⁾ и Энергетического института АН СССР ($D_{N_2} = 9,76$ эв).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что энергии диссоциации азота $D_{N_2} = 9,76$ эв и термодинамические функции воздуха, основанные на этом значении энергии диссоциации азота весьма близки к истинным.

Поступило
27 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. S. Glass, G. N. Patterson, J. Aeronaut. Sci., Preprint № 564, 1 (1955).
G. B. Kistiakowsky, H. T. Knight, M. E. Malin, J. Chem. Phys., **20**,
876 (1952). ² Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, **10**, № 5, 542 (1940). ³ R. H. Christian, F. L. Jarger, R. E. Duff, J. Chem. Phys., **23**, № 11, 2042 (1955). ⁴ S. P. Tonies, E. F. Greene, J. Chem. Phys., **23**, № 7, 1366 (1955). ⁵ A. Hertzberg, Jet Propulsion, **26**, № 7 (1), 549 (1956). ⁶ K. Wray, D. F. Horning, J. Chem. Phys., **24**, № 6, 1271 (1956). ⁷ R. Shreffler, R. H. Christian, J. Appl. Phys., **25**, № 3, 24 (1954). ⁸ W. Fickett, R. D. Cowan, J. Chem. Phys., **23**, № 7, 349 (1955). ⁹ L. Moore, J. Aeronaut. Sci., **19**, № 8 (1952). ¹⁰ А. М. Гурвич, Ю. Х. Шаулов, Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения, М., 1955. ¹¹ S. M. Hendric, J. Chem. Phys., **22**, 1503 (1954). ¹² А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двуатомных молекул, ИЛ, 1954.

Л. И. ЭДЕЛЬМАН и Д. С. СОМИНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ВИБРАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЦЕМЕНТА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 XII 1956)

Эффект адсорбционного понижения твердости (прочности) открыт и изучен для разнообразных твердых тел в работах П. А. Ребиндера и сотр.⁽¹⁾. Он наблюдается при мокром измельчении, например для огнеупорных материалов⁽²⁾, красителей⁽³⁾, руд⁽⁴⁾. Для цементного клинкера, в частности, эффект был установлен и изучался при мокром и сухом диспергировании в шаровых мельницах^(5,6). Было показано, что введение некоторых поверхностно-активных веществ позволяет значительно увеличить дисперсность цемента. Однако иногда повышение интенсивности измельчения, наряду с эффектом адсорбционного понижения твердости, приписывается также дезагрегирующему действию поверхностно-активных добавок⁽⁶⁾.

Мы исследовали влияние добавок поверхностно-активных веществ на интенсивность измельчения при помоле портландцемента (завод Гигант, условная исходная удельная поверхность $3300 \text{ см}^2/\text{г}$, химический состав: SiO_2 — 32,8%, Fe_2O_3 — 3,85%, Al_2O_3 — 4,25%, CaO — 52,6%, MgO — 3,30%, SO_3 — 1,44%) в лабораторной вибрационной мельнице емкостью 10 л. Объем мелющих тел (стальные шары диаметром 10 мм) составлял 80%, а измельчаемого материала — 32% от объема помольной камеры.

Были изучены гидрофилизующие добавки сульфитно-спиртовой барды — лигносульфонатов кальция (ССБ) и гидрофобизирующие добавки мылонафта, асидол-мылонафта и олеиновой кислоты в количестве 0,1—1% к весу цемента. Добавки вводились в цемент перед помолом при тщательном перемешивании: мылонафт, асидол-мылонафт и олеиновая кислота в чистом виде, сульфитно-спиртовая барда — в виде 50% водного раствора.

Дисперсность цемента определялась по величине условной удельной поверхности S_1 соля уплотненного порошка по методу воздухспроницаемости Козени — Кармана прибором, разработанным в нашей лаборатории⁽⁷⁾. Истинные значения S_2 , определявшиеся нами в отдельных случаях по методу низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ)⁽⁸⁾, были приблизительно в 6 раз больше указанных. Так, например, истинная удельная поверхность исходного цемента, определенная по методу БЭТ, составляла $2,17 \text{ м}^2/\text{г}$, а условная, определенная по методу воздухопроницаемости, $0,33 \text{ м}^2/\text{г}$.

Экспериментальные данные по кинетике сухого помола цемента при частоте колебаний $n = 3000$ кол/мин и амплитуде $A = 2,5$ мм показывают, что введение поверхностно-активных веществ оказывает интенсифицирующее действие на диспергирование цемента (рис. 1). Это выражается в дополнительном увеличении удельной поверхности материала по сравнению с помолом без добавок. В количественном отношении прирост удельной поверхности колеблется от 10 до 30% в зависимости от природы добавок, их концентрации и времени измельчения. Гидрофобные добавки при этом более активны, чем сульфитно-спиртовая барда.

Таким образом, введение поверхностно-активных добавок позволяет сократить время измельчения цемента. Так, например, при указанных

параметрах работы вибромельницы продолжительность помола цемента до $S_1 = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$ сокращается на 20—40%; при помоле до $S_1 = 6000 \text{ см}^2/\text{г}$ — в среднем на 50%.

Определение гранулометрического состава цемента с помощью седиментометрического анализа показало, что прирост удельной поверхности при введении добавок происходит за счет увеличения мелких фракций частиц (радиусом до 5μ); содержание крупных частиц ($10\text{--}20 \mu$) при этом уменьшается, а содержание частиц среднего размера ($5\text{--}10 \mu$) остается практически неизменным (табл. 1).

Влияние поверхностно-активного вещества, в частности олеиновой кислоты, на помол увеличивается по мере роста ее относительного содержания в цементе в пределах 0,1—0,5% (рис. 2). Дальнейшее повышение содержания кислоты не приводит к увеличению эффекта ее действия при кратковременном измельчении (до 20 мин.), что вызывает дополнительный прирост удельной поверхности при помолах продолжительностью около 1 часа.

Таким образом, для начальной стадии помола оптимальным содержанием олеиновой кислоты является 0,5%, а в конце помола для получения максимального прироста удельной поверхности требуется уже 1% кислоты. Из этого следует, что в зависимости от требуемой дисперсности измельченного продукта существует оптимальное содержание поверхностно-активного вещества, которому соответствует максимальный прирост удельной по-

Таблица 1

Гранулометрический состав цемента, измельченных в присутствии поверхностно-активных веществ; $n = 3000 \text{ кол/мин}$, $A = 2,5 \text{ мм}$, $\tau = 30 \text{ мин}$.

Добавки поверхностно-активных веществ	Гранич. радиусы фракций, μ			
	<2	2—5	5—10	10—20
	содержание фракций, %			
Без добавок	35	31	17	17
Мылонафт, 0,3%	39	35	18	8
ССБ, 0,2%	34	38	19	9
Мылонафт, 0,3% в 10%-м растворе Na_2CO_3	49	28	16	7

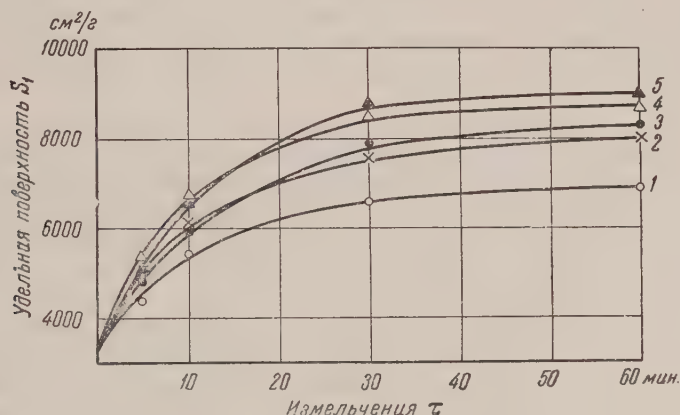


Рис. 1. Влияние добавок поверхностно-активных веществ на кинетику измельчения цемента: 1 — без добавок, 2 — сульфитно-спиртовая барда 0,2%, 3 — мылонафт 0,3%, 4 — асидол-мылонафт 0,3%, 5 — олеиновая кислота 0,2%

рности. Так, при 30-минутном помоле цемента оптимальным содержанием олеиновой кислоты является 0,5%, причем прирост удельной поверхности составляет уже 50% по сравнению с помолом без применения поверхностно-активных добавок.

Было исследовано влияние эффективности действия поверхностно-активных добавок на кинетику измельчения цемента в зависимости от частоты

ты и амплитуды колебаний корпуса мельницы. Измельчение цемента при $n = 1500$ кол/мин и амплитудах от 1,9 до 6,5 мм (затрачиваемая на помол мощность $W = 0,85 \div 8,0$ кВт) показало, что в этих условиях диспергирования эффект от введения поверхностно-активных добавок практически

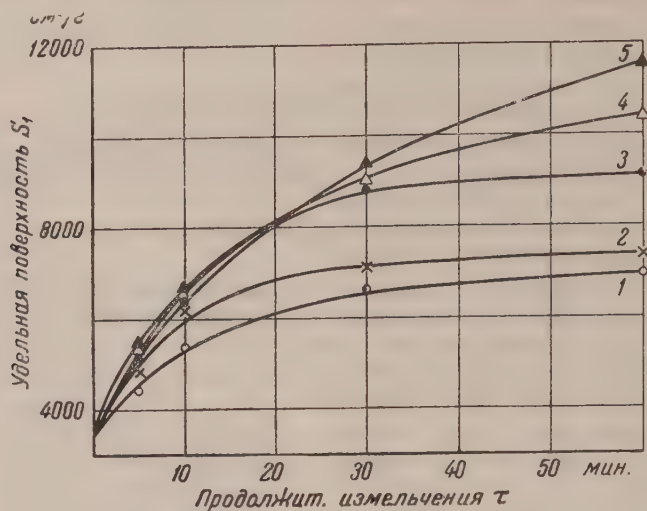


Рис. 2. Влияние концентрации олеиновой кислоты на кинетику измельчения цемента: 1 — 0%, 2 — 0,1%, 3 — 0,2%, 4 — 0,5%, 5 — 1%

отсутствует. При измельчении цемента в случае $n = 3000$ кол/мин ($W = 1,4 \div 4,5$ кВт) было установлено, что при малых амплитудах, порядка 1,0 мм, поверхностно-активные вещества практически не оказывают влияния на помол; эффективность действия добавок проявляется при $A > 2$ мм; при этом она достигает максимума при $A \sim 2,5$ мм. Таким образом, влияние поверхностно-активных добавок становится ясно выраженным в области оптимальных параметров вибрационного измельчения при достаточно высокой частоте и амплитуде.

Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что наблюдаемая интенсификация вибрационного измельчения цемента под влиянием поверхностно-активных добавок обусловлена не предотвращением агрегации частиц тонкодисперсного материала, т. е. не их стабилизацией, а первичным эффектом адсорбционного понижения твердости, поскольку стабилизирующее (деагрегирующее) действие поверхностно-активных добавок, очевидно, не связано с механизмом измельчения.

Адсорбционный характер процесса интенсификации измельчения цемента подтверждается его зависимостью от концентрации добавки. Расчет, произведенный с использованием истинных удельных поверхностей цемента, определенных по методу БЭТ⁽⁸⁾, показывает, что для образования насыщенного монослоя олеиновой кислоты на цементе требуются: для исходного материала 0,4%, а для конечного продукта 0,8% поверхностно-активной добавки к весу цемента, что хорошо согласуется с опытными данными (рис. 2).

Экспериментальные результаты позволяют считать, что основным фактором, обуславливающим интенсификацию помола цемента за счет адсорбционного понижения твердости, является достаточно высокая частота колебаний. Мощность, затрачиваемая на измельчение, безотносительно к частоте колебания, играет, по-видимому, второстепенную роль. Так, при $n = 1500$ кол/мин, $A = 6,5$ мм потребляемая мощность составляет 8,0 кВт, при $n = 3000$ кол/мин, $A = 2,5$ мм мощность равна 3,6 кВт, однако влияние поверхностно-активных добавок обнаруживается только во втором случае.

Эти результаты находятся в соответствии с представлениями П. А. Ребиндера и сотр. ⁽¹⁾ о роли понизителей твердости при периодических разрушающих воздействиях на твердые тела.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт новых проблем производства
строительных материалов на базе
тонкого измельчения

Поступило
30 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Reh binder, Zs. f. Phys., **72**, 91 (1931); П. А. Ребиндер, Н. А. Калиовская, ЖТФ, **2**, № 7—8 (1932); ЖФХ, **5**, № 2—3 (1934); П. А. Ребиндер, Е. К. Венерем, Изв. ОМОН АН СССР, сер. физ., № 4—5 (1937); П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейер, К. Ф. Жигач, Понизители твердости в бурении, М.—Л., 1944; В. И. Лихтман, А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на деформацию металлов, М., 1954; П. А. Ребиндер и др., Исследования в области поверхностных явлений, М.—Л., 1936; П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборник, посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической революции, **1**, Изд. АН СССР, 1947. ² Г. В. Кузнецов, Л. Г. Мельниченко, Огнеупоры, **13**, 447 (1948). ³ В. И. Бялковский, А. Кудинов, Керам. сборн., № 10 (1940). ⁴ Л. М. Черный, Тр. Инст. горно-хим. рья, № 1 (1950). ⁵ С. В. Шестоперов и др., Цементный бетон с пластифицирующими добавками, М., 1952. ⁶ М. И. Хигерович, Тр. Инст. цемента, № 3 (1950); докторская диссертация, М., 1955. ⁷ Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков, Инф. обобщение № 21 ВНИИТИСМ (1956). ⁸ Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков, Хим. ука и промышл., № 2 (1956).

С. Г. ЭНТЕЛИС, В. Е. ПЕТРАКОВИЧ, Г. В. КОРОВИНА и Н. М. ЧИРКОВ
КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СПИРТА И АЛКИЛКИСЛОТЫ
ПРИ РЕАКЦИИ ПРОПИЛЕНА С ВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 19 I 1957)

Ряд работ посвящен изучению кинетики поглощения олефинов серной кислотой (¹⁻⁶). Большинству работ присущ общий принципиальный недостаток: они выполнены в условиях, когда скорость поглощения лимитируется диффузионными процессами.

Исключением является работа Х. Р. Рустамова (⁵), в которой подробно изучена истинная кинетика брутто-поглощения пропилена и *n*-бутилена тонкими пленками серной и фосфорной кислот в условиях, исключающих диффузионные помехи.

Нами изучена кинетика поглощения пропилена 67% H₂SO₄ при 42; 50; 70; 75; 80; 90° и начальном давлении $P^0_{C_3H_6} \sim 300$ мм рт. ст. Количество кислоты в отдельных опытах менялось от 2,5 до 11 г. Опыты проводились в цельнопаянной стеклянной установке (рис. 1), снабженной стеклянным циркуляционным насосом 1. С помощью насоса пропилен, содержащий необходимое количество паров воды, прокачивался через реактор, наполненный серной кислотой. Реактор представлял собой стеклянный сосуд объемом 60 см³, внутри которого была впаяна пластинка из пористого стекла (шотт № 2) диаметром 20 мм. Пропилен проходил через кислоту, превращая всю массу ее в сплошную пену. Реакция шла между газом, основная часть которого находилась в пузырьках, и пленкой кислоты. В определенных условиях мы могли наблюдать истинную кинетику поглощения пропилена, не осложненную диффузионными помехами.

Наблюдение за ходом реакции велось как по падению давления в замкнутой системе с объемом газа 2 л, так и по анализам реакционной смеси на содержание алкилкислоты и спирта. Анализ на алкилкислоту проводился ацидометрически (^{6,7}). Спирт анализировался методом скислительного титрования. Для отделения спирта от алкилкислоты, мешающей его определению, раствор, содержащий воду, H₂SO₄, алкилкислоту и спирт, нейтрализовался концентрированным раствором КОН, и вода со спиртом отгонялась в вакууме (около 30 мм) при 35—40°. Первый приемник охлаждался льдом с солью, второй — жидким воздухом.

Константа скорости брутто-поглощения вычислялась из средней скорости на начальном участке кинетической кривой (рис. 2) при 3—4% превращении в предположении, что скорость обратной реакции вначале пренебрежимо

		Таблица 1			
Температура в °С		42	50	70	75
$K \cdot 10^{-4} \cdot \text{мин}^{-1}$	наши данные	3,32	5,71	9,6	11,0
	по Рустамову	4,46	5,75	11,7	13,8

мала. Значения констант, вычисленных таким путем, близки к значениям полученным из данных Х. Р. Рустамова (⁵), заведомо работавшего в отсутствие диффузионных помех. В табл. 1 даны значения констант скорости

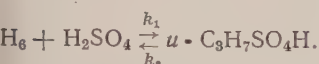
утто-поглощения пропилена 67% H_2SO_4 , приведенных к 1 г кислоты и 1 л объема пространства над кислотой.

Подтверждением того, что мы действительно работали в кинетической области, служит наблюдавшаяся пропорциональность между величиной скорости брутто-поглощения и количеством кислоты (рис. 3). Факт пропорциональности говорит о том, что вся масса находящейся в сосуде кислоты одновременно принимает участие в реакции.

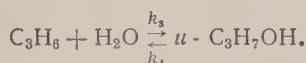
Опыты, проводившиеся при 70° , прерывались в различное время, и реакционная смесь анализировалась на содержание алкилкислоты и спирта. Полученные данные приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, начальная скорость спиртообразования примерно в 4 раза превышает скорость алкилирования.

Не вдаваясь в детали основных кислотно-катализических процессов, имеющих место при растворении пропилена в кислоте, можно представить их в виде трех обратимых реакций:

I. Образование алкилкислоты



II. Прямое образование спирта



III. Омыление алкилкислоты

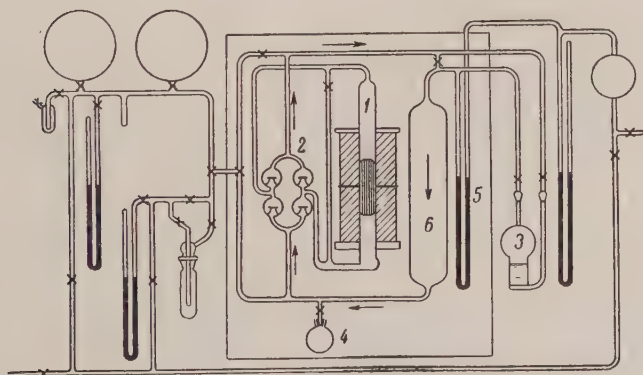
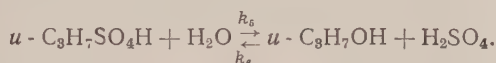


Рис. 1. Схема установки: 1 — стеклянный циркуляционный насос; 2 — клапаны насоса; 3 — реакционный сосуд; 4 — колбочка с водой; 5 — манометр для наблюдения за ходом реакции; 6 — буферный объем

В литературе до сих пор не установлено, по пути II или III образуется новое количество спирта. Однако уже сам факт накопления спирта параллельно с алкилкислотой (см. кинетические кривые на рис. 2) исключает возможность образования его только по реакции III — путем омыления

Таблица 2

Кинетика накопления изопропилового спирта и алкилкислоты при 70° (количество 67% H_2SO_4 7,7 г, объем газовой фазы 2 л)

$i^\circ \text{C}_3\text{H}_6$ мм рт. ст.	Время, мин.	Поглощ. C_3H_6 , ммол.	Образовавш. $u - \text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$, ммол	Образовавш. $u - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, ммол
314,5	60	6,4	1,8	4,6
308,5	101	7,1	0,8	6,3
303,0	139	10,1	2,0	8,4
306,0	180	12,3	2,9	9,4
305,0	225	13,6	3,0	10,6
306,0	249	12,5	3,5	9,0
310,0	360	12,7	3,2	9,5
312,5	456	14,9	3,8	11,1

алкилкислоты. Сопоставим экспериментальные кривые накопления продуктов с теоретическими кривыми, полученными на основе записанной выше схемы, при разумных предположениях о соотношении констант скорости отдельных стадий.

Введем безразмерные концентрации $\alpha = x/a_0$ и $\beta = y/a_0$, где a_0 , x и y — концентрации реагентов в жидкой фазе: a_0 — исходная концентрация C_3H_6 , x — текущая концентрация $u-C_3H_7SO_4H$, y — текущая концентрация $u-C_3H_7OH$. Принимая, что концентрация H_2SO_4 и H_2O в ходе процесса остаются неизменными, запишем:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'_1(1 - \alpha - \beta) - k_2\alpha - k'_5\alpha + k'_6\beta; \quad (1)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k'_1(1 - \alpha - \beta) - k_4\beta - k'_5\alpha - k'_6\beta. \quad (2)$$

Здесь $k'_1 = k_1 [H_2SO_4]_0$; $k'_5 = k_5 [H_2SO_4]_0$; $k'_6 = k_6 [H_2O]_0$.

Решая эту систему линейных уравнений, получим закон изменения концентраций $u-C_3H_7SO_4H$ и $u-C_3H_7OH$ во времени:

$$\alpha = P_1 e^{r_1 t} + Q_1 e^{r_2 t} + \frac{\gamma_1}{\rho}; \quad (3)$$

$$\beta = P_2 e^{r_1 t} + Q_2 e^{r_2 t} + \frac{\gamma_2}{\rho}, \quad (4)$$

где

$$P_1 = -\frac{k'_1 + r_2 \gamma_1 / \rho}{r_2 - r_1}, \quad P_2 = -\frac{k'_3 + r_2 \gamma_2 / \rho}{r_2 - r_1},$$

$$Q_1 = \frac{k'_1 + r_1 \gamma_1 / \rho}{r_2 - r_1}, \quad Q_2 = \frac{k'_3 + r_1 \gamma_2 / \rho}{r_2 - r_1}.$$

$$r_{1,2} = \frac{(k'_3 + k_4 + k'_6 + k'_1 + k_2 + k_5) \pm \sqrt{(k'_3 + k_4 + k'_6 + k'_1 + k_2 + k_5)^2 - 4\rho}}{2},$$

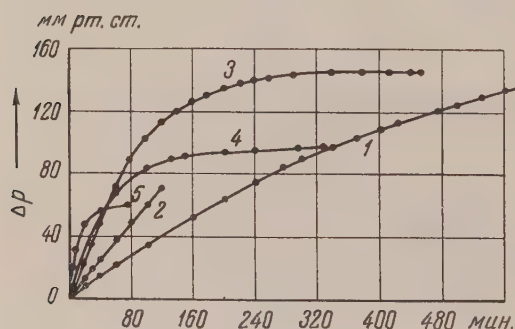


Рис. 2. Кинетические кривые брутто-поглощения пропилена в 67% H_2SO_4 . Объем газовой фазы 2 л; количество кислоты 7,7 г; $P_{C_3H_6}^0 = 310$ мм рт.ст.; 1 — 42°; 2 — 50°; 3 — 70°; 4 — 80°; 5 — 90°

и $u-C_3H_7OH$ идет только по реакциям I и II соответственно, найдем константы k_1 и k_3 из средней скорости на начальных участках кинетических кривых для спирта и алкилкислоты. Обратными реакциями на малых степенях превращения пренебрегаем. Так как абсолютное количество растворенного пропилена неизвестно, константы скорости находились как частное от деления скорости на парциальное давление пропилена. При этом коэффициент Генри входит в константу скорости.

$$\rho = (k'_1 + k_2 + k_5)(k'_3 + k_4 + k_6) - (k'_6 - k'_1)(k'_5 - k'_3),$$

$$\gamma_1 = k'_3 k'_6 + k'_1(k_4 + k'_6),$$

$$\gamma_2 = k'_1 k'_5 + k'_3(k_2 + k_5).$$

Найдем временную зависимость α и β для разных соотношений между константами скорости отдельных стадий. Для проведения расчетов по полученным формулам необходимо оценить константы скорости отдельных стадий. Для этого, полагив в нулевом приближении, что образование $u-C_3H_7SO_4H$

С л у ч а й 1. Реакция омыления алкилкислоты отсутствует, т. е. $k'_5 = k'_6 = 0$. Приняв $k'_1 = 1$, получим, исходя из кинетики и положения равновесий: $k_2=4$, $k_3=4$, $k_4=6,5$. После подстановки значений констант в уравнения (3) и (4), получим

$$\alpha = 13,45 \cdot 10^{-2} - 6,1 \cdot 10^{-2} e^{-11,15\tau} - 7,35 \cdot 10^{-2} e^{-7,35\tau},$$

$$\beta = 33,0 \cdot 10^{-2} - 37,8 \cdot 10^{-2} e^{-11,15\tau} + 4,8 \cdot 10^{-2} e^{-7,35\tau}.$$

Приняв $k'_1 = 7,7 \cdot 10^{-4} \cdot \text{мин}^{-1}$ за единицу, мы тем самым вводим новый масштаб времени $\tau = k'_1 t$, где t — время в минутах.

С л у ч а й 2. Спирт образуется как параллельно с $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$, так и путем омыления последней. Истинная концентрация физически растворенного пропилена, видимо, много меньше найденных нами концентраций $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$. Поэтому для того чтобы скорость омыления была равна или меньше скорости присоединения C_3H_6 к H_2O и H_2SO_4 по реакциям II и I, константы k_5 и k_6 должны быть меньше k_1 и k_3 . Положим опять $k'_1=1$, $k_2=4$, $k_3=4$, $k_4=7$, а $k_5=k_6=0,5$ ($k_5=k_6$ приняты для простоты), тогда:

$$\alpha = 12,3 \cdot 10^{-2} - 5,3 \cdot 10^{-2} e^{-11,15\tau} - 7,0 \cdot 10^{-2} e^{-5,86\tau},$$

$$\beta = 28 \cdot 10^{-2} - 45 \cdot 10^{-2} e^{-11,15\tau} + 17 \cdot 10^{-2} e^{-5,86\tau}.$$

Найдя из значений α и β соответствующие количества образовавшихся $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, можно построить расчетные кривые накопления последних и сравнить их с экспериментальными (рис. 4). Как видно из ри-

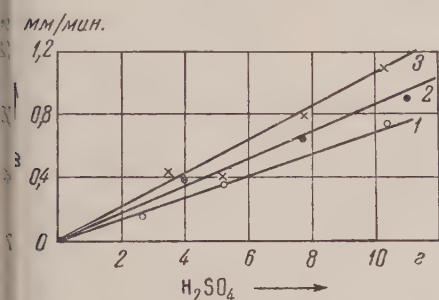


Рис. 3

с. 3. Зависимость начальной скорости реакции брутто-поглощения C_3H_6 в 67% H_2SO_4 от количества кислоты. Объем газовой фазы 2 л, $P^0_{\text{C}_3\text{H}_6} = 310$ мм рт. ст.; 1 — 42°; 2 — 50°; 3 — 70°

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

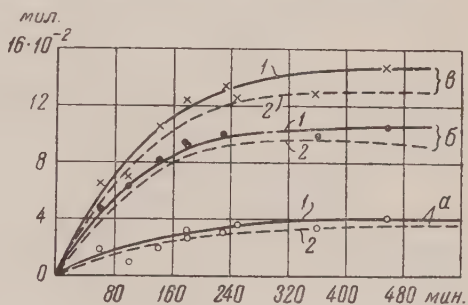


Рис. 4

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

с. 4. Сопоставление опытных данных (точки) с расчетными (линии): 1 — случай 1; 2 — случай 2; а и б — кинетические кривые накопления $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{H}$ (а) и $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (б); в — количество поглощенного пропилена

И. И. ВОЛКОВ и Э. А. ОСТРОУМОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТОВ В ИЛОВЫХ ВОДАХ ОСАДКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 18 XII 1956)

При изучении форм соединений серы в морских осадках для более полного представления о процессах, происходящих при диагенезе, необходимо, помимо исследования твердой фазы, установить, какие формы соединений серы находятся в воде, пропитывающей эти осадки. В Черном море, где интенсивно протекает процесс восстановления сульфатов, в иловых водах осадков могут находиться, кроме свободного сероводорода и сульфатов, также и другие растворимые соединения серы — сульфиты и тиосульфаты. О содержании тиосульфатов в воде Черного моря имеются указания у П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирова (1), С. В. Бруевича (2) и у А. А. Скопинцева и Ф. А. Губина (3), сведений же о присутствии тиосульфатов в иловых водах осадков мы в литературе не нашли.

Исследования, посвященные выяснению вопроса о том, содержатся ли растворимые формы соединений серы (сульфиты и тиосульфаты) в иловых водах осадков Черного моря, были нами проведены на Черноморской экспериментальной научно-исследовательской станции Института океанологии АН СССР, на экспедиционном судне «Академик С. Вавилов».

Для получения иловых вод мы приняли метод отсасывания их от свежих проб осадка на воронке Бюхнера. Так как в пробах глубоководных осадков Черного моря содержится свободный сероводород, то во избежание окисления его (что могло повлиять на содержание сульфитов и тиосульфатов), мы сначала проводили отсасывание в атмосфере водорода. Однако многочисленные опыты показали, что эта предосторожность излишняя. Определение тиосульфатов в иловых водах, полученных отсасыванием как в атмосфере водорода, так и на воздухе, не показало каких-либо различий в их содержании.

Таким образом, наша дальнейшая задача сводилась к определению малых количеств сульфитов и тиосульфатов в присутствии свободного сероводорода. Метод определения сульфитов и тиосульфатов в присутствии свободного сероводорода был в свое время разработан Куртенакером (4). Принцип метода состоит в том, что свободный сероводород предварительно удаляют, прибавляя определенное количество суспензии углекислого цинка. Для стабилизации сульфитов прибавляют немного глицерина. После окисления фильтрата уксусной кислотой в одной части его титрованием 0,01N раствором йода определяют сумму сульфитов и тиосульфатов, в другой части после прибавления формальдегида (для связывания сульфитов) определяют таким же путем тиосульфаты. Затем по разности между двумя титрованиями определяют содержание сульфитов.

Нам нужно было проверить возможность применения этого метода к анализу иловых вод осадков Черного моря, учитывая, что тиосульфаты могут встретиться в весьма малых количествах.

Мелководные осадки Черного моря часто не содержат сероводорода. При отсасывании иловых вод из глубоководных осадков в случае содержания

в них небольших количеств свободного сероводорода получающаяся иловая вода свободного сероводорода не содержит, так как он удаляется при фильтрации, когда жидкость находится под вакуумом. Казалось бы, в этом случае операцию обработки раствора суспензией карбоната цинка для удаления свободного сероводорода можно опустить. Однако поставленные нами опыты показали, что в этом случае получаемые величины содержания тиосульфатов неустойчивы и подвержены значительным колебаниям. Как выяснилось, это происходит вследствие проникновения в фильтрат при отсасывании иловой воды небольших количеств сернистого железа в коллоидной форме, наличие которого в придонной воде отмечалось П. Т. Данильченко и Н. И. Чигириным ⁽¹⁾ и в осадках — А. Д. Архангельским ⁽⁵⁾. Таким образом, перед определением сульфитов и тиосульфатов в иловых водах, которые получены из осадков, содержащих водное сернистое железо — гидротроилит, обработка суспензией карбоната цинка является обязательной, вне зависимости от того, содержит ли полученная иловая вода свободный сероводород или нет. Помимо удаления свободного сероводорода, суспензия карбоната цинка удаляет коллоидное сернистое железо, часто проникающее в фильтрат и мешающее определению тиосульфатов. Суспензию карбоната цинка получают из растворов $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и Na_2CO_3 . Раствор сернокислого цинка готовится растворением 16 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 84 мл воды. Раствор соды готовится растворением 9 г безводного Na_2CO_3 в 91 мл воды. Приготовленная суспензия должна иметь слабо щелочную реакцию по фенолфталеину.

Таблица 1

Глубина, м	Краткая характеристика осадка	Содержание $S_2O_3^{2-}$, мг/л
150	Ил глинистый, серого цвета, покрыт пленкой буроватого оттенка; обломки раковин	не обнаружено
108	Ил глинистый, серого цвета, с примесью обломков раковин; сверху покрыт слоем светло-коричневого ила	0,56
300	Ил глинистый, черного цвета	0,69
480	Ил глинистый, черного цвета	1,09
1840	Ил глинистый с примесью алеврита, однородный	3,14
1880	Ил известковый с прослоями глинисто-известкового ила серого цвета	2,96
2040	Ил глинисто-известковый, светло-серого цвета	5,10
1310	Ил глинистый, серого цвета, полосатый	9,67
1236	Ил глинистый, зеленовато-серого цвета, слоистый	4,26
2075	Ил глинистый, серого цвета, однородный	6,61

Основываясь на полученных нами экспериментальных данных, мы остановились на следующем ходе исследования. К пробе иловой воды (50—100 мл) добавляли при взбалтывании по каплям 10 мл свежеприготовленной суспензии карбоната цинка (2,5 мл раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 2,5 мл раствора Na_2CO_3 + 5 мл 50% раствора глицерина). Раствору давали стоять 5—10 мин. и фильтровали через сухой фильтр в сухую колбу. Отбирали определенный объем фильтрата пипеткой*. К аликвотной части раствора добавляли 2 мл 40% раствора формальдегида для связывания возможно присутствующего сульфит-иона, подкисляли раствор 10 мл 25% CH_3COOH , прибавляли немного йодистого калия и определяли тиосульфат титрованием 0,01N раствором йода.

* В случае малого содержания сульфитов и тиосульфатов аликвотную часть раствора можно отобрать точным цилиндром.

Если на определение было взято 50 мл иловой воды и было добавлено 10 мл суспензии карбоната цинка, а на титрование было отобрано 50 мл фильтрата, то полученное титрованием значение должно быть умножено на коэффициент $\frac{60}{50}$;

1 мл 0,01N раствора J_2 соответствует 0,0011213 г $S_2O_3^{2-}$
или 0,00064 г S тиосульфата.

Для определения сульфитов фильтрат после обработки суспензией карбоната цинка делили на две равные части. К первой части добавляли 10 мл 25% CH_3COOH , немного KI и определяли сумму сульфитов и тиосульфатов титрованием 0,01N раствором йода. Вторую часть обрабатывали так, как описано и определяли содержание тиосульфатов. Содержание сульфитов рассчитывали по разности между двумя титрованиями.

1 мл 0,01N раствора J_2 соответствует 0,000403 г SO_3^{2-} .

Опыты определения сульфитов и тиосульфатов по указанному методу во всех исследованных пробах иловых вод осадков Черного моря показали, что они практически сульфитов не содержат, а если и содержат, то в виде ничтожных следов, величина которых лежит в пределах ошибки опыта. Что касается тиосульфатов, то несмотря на небольшое их количество метод дает устойчивые цифры. Этим методом мы провели исследование иловых вод различных типов осадков Черного моря (см. табл. 1).

Исходя из результатов проведенных исследований, можно считать, что иловые воды осадков Черного моря сульфитов не содержат, но содержат тиосульфаты, которые являются одной из форм соединений серы в цепи реакций их превращения. Количество тиосульфатов (в расчете на $S_2O_3^{2-}$) меняется от нуля до 10 мг/л, причем иловые воды глубоководных осадков содержат больше тиосульфатов, чем воды мелководных осадков.

Как известно, один атом серы в тиосульфатах весьма подвижен и реакционноспособен, вследствие чего тиосульфаты могут служить своеобразным «переносчиком» серы. В свете этого наличие тиосульфатов в иловых водах может представлять значительный интерес при дальнейшем изучении диagenетических превращений осадков Черного моря.

Черноморская экспериментальная
научно-исследовательская станция
Института океанологии
Академии наук СССР

Поступило
12 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Т. Данильченко, Н. И. Чигирин, Тр. особ. зоол. лаб. и Севастоп. биол. станц. АН СССР, сер. 11, № 10 (1926). ² С. В. Бруевич, Тр. инст. океанол. АН СССР, 11 (1953). ³ Б. А. Скопинцев, Ф. А. Губин, Тр. Морск. гидрофиз. инст. АН СССР, 5, 71 (1955). ⁴ A. Kurtensacker, K. Bittner, Zs. anorg. allgem. Chem., 141, 97 (1924). ⁵ А. Д. Архангельский, Бюлл. МОИП, отд. геол., 12, в. 3, 431 (1934).

Н. С. ДЕЛЯНОВСКАЯ и М. П. ЗНАМЕНСКАЯ

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВУЮ КИСЛОТУ МИЦЕЛИЯ АКТИНОМИЦЕТА

(Представлено академиком А. И. Опариным 12 II 1957)

В нашей предыдущей работе ⁽¹⁾ мы показали, что действие некоторых окислителей (красной кровяной соли или перекиси водорода) вызывает заметное уменьшение интенсивности цветной реакции (реакция Дише ⁽²⁾) на дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК) в объектах различного происхождения, в особенности в случае мицелия актиномицета, чего мы не наблюдали совершенно в аналогичных условиях ни на свежеполученном препарате зубной железы, ни на выделенном из нее препарате ДНК, взятом в качестве стандарта для сравнения.

Мы высказали тогда предположение, что различное отношение ДНК из разных источников, именно ее углеводной части, к окислению определяется не только ее структурными особенностями, но и всей спецификой связанной с нею суммы веществ, характерных для клеточного содержания данного организма, т. е., другими словами, различная стабильность ДНК отражает в какой-то мере физиологическое своеобразие того объекта или той ткани, в которой она находится.

В связи с вышеизложенным представляло интерес выяснить, будут ли окислители так же влиять на интенсивность реакции Дише, если ДНК будет выделена из актиномицетов.

Нуклеиновые кислоты, выделенные из *Actinomyces globisporus streptomycini* (из препаратов мицелия, отмытого от культуральной жидкости водой и высушенного спиртом), как мы уже указывали ранее ⁽³⁾, обладают рядом своеобразных особенностей, а именно: ДНК из актиномицетов, в отличие от ДНК из животных тканей, легко извлекается из мицелия в виде нуклеопротеидов раствором 0,14 М NaCl, тем самым являясь, очевидно, менее агрегированной и более низкомолекулярной, чем, например, ДНК из зубной железы, извлекаемой обычно из ткани 1 М раствором NaCl. Кроме того, методом переосаждения из ледяной уксусной кислоты нам не удалось отделить ДНК от одновременно извлекаемой из мицелия РНК, в результате чего имевшиеся в нашем распоряжении препараты нуклеиновых кислот из актиномицетов содержали и ту и другую кислоту (РНК и ДНК) и являлись, тем самым, смесью или своеобразным сочетанием рибо- и дезоксирибо-компонентов нуклеиновых кислот (НК). Применявшиеся в нашей работе препараты содержали следующие относительные количества НК и Р (%):

Возраст мицелия с момента внесения посевного материала в ферментеры (в час.)	ДНК	РНК	Р
15	7,5	40,0	5,0
70	37,0	25,0	6,5

Проведенные нами опыты показали, что после 40-часового воздействия перекиси водорода (0,15% раствор) на вышеописанные препараты нуклеиновых кислот интенсивность реакции Дише в этих препаратах оставалась

такой же, как и до обработки их перекисью водорода. Точно так же не отразилось на интенсивности реакции Дише в этих препаратах предварительное воздействие на взвесь их в воде тока кислорода в течение 20 час.

Таким образом, мы могли видеть, что в выделенных из актиномицетов препаратах нуклеиновых кислот, содержащих в своем составе ДНК, интенсивность реакции Дише, в результате действия окислителей не изменяется, так же как она не изменялась в аналогичных условиях в препарате ДНК, выделенном из зубной железы.

Естественно возникал вопрос, в чем заключалась истинная причина наблюдавшегося нами ранее ⁽¹⁾ уменьшения интенсивности реакции Дише в мицелии актиномицета, подвергнувшегося окислению. В связи с охарактеризованным выше своеобразием свойств нуклеиновых кислот актиномицетов не исключена была возможность уменьшения интенсивности реакции Ди-

ше, проведенной непосредственно в мицелии при действии на него окислителей, вследствие частичной дезагрегации дезоксирибонуклеопротеидов последующим вымыванием их из разрушенного мицелия.

Для выяснения этого обстоятельства мы решили ближе изучить влияние кислорода на ДНК в мицелии актиномицета. Для этого через взвесь воздушно-сухих препаратов мицелия актиномицета, высушенных ранее спиртом, мы в присутствии толуола и хлороформа пропускали в течение нескольких часов ток кисло-

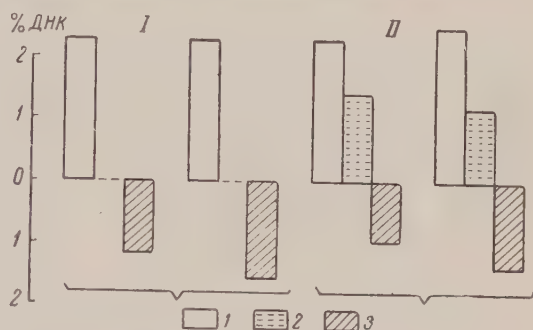


Рис. 1. Действие кислорода на ДНК мицелия актиномицета (воздушно-сухой материал): I — мицелий не прокипяченный, II — мицелий прокипяченный; 1 — исходный мицелий, 2 — окисленный мицелий, 3 — центрифугат

рода, после чего отцентрифуговывали мицелий и определяли количество ДНК реакцией Дише как в нем самом (после его отделения и высушивания), так и в центрифугате. В качестве стандарта мы пользовались препаратом ДНК из зубной железы с известным содержанием фосфора. Полученные в случае центрифугата значения мы выражали в процентах на первоначальный мицелий. Было замечено, что при пропускании кислорода в этих условиях мицелий заметно лизировался. Результаты опытов по окислению мицелия кислородом представлены на рис. 1, из которого можно видеть, что в оставшемся после окисления мицелии мы уже не находили ДНК; в центрифугате же имелось меньшее, по сравнению с первоначальным мицелием, количество ДНК (в отдельных опытах оставалось 55—70% ДНК от первоначального ее содержания). Когда же мы перед пропусканием кислорода подвергали мицелий предварительному кипячению в воде в течение часа, мы не наблюдали при последующем пропускании кислорода через взвесь мицелия в воде его лизиса, и в этом случае мицелии оставалось значительное количество ДНК, причем оно в сумме количеством ДНК, перешедшей в центрифугат, было близко к первоначальному содержанию ДНК в мицелии (рис. 1, II).

Уменьшение интенсивности реакции Дише наблюдалось нами и на свежем, не обработанном спиртом мицелии в результате пропускания тока кислорода в течение 20 час. через взвесь его в воде в присутствии толуола и хлороформа (после тщательного отмывания его от культуральной жидкости). В этом случае мы определяли содержание ДНК во всей взвеси мицелия как до, так и после пропускания кислорода.

Оказалось, что в результате воздействия кислорода на взвесь мицелия содержание ДНК, доходившее в свежем мицелии до 2%, снижалось в отдельных опытах до 50—70% от первоначального ее количества. Интересно,

что дальнейшее пропускание кислорода через взвесь мицелия в воде не изменяло далее интенсивности реакции Дише.

Поскольку эта реакция может в определенных условиях ее проведения служить показателем содержания ДНК в объекте и поскольку интенсивность этой реакции в мицелии актиномицета уменьшается определенным образом в результате действия на него кислорода,— мы можем предполагать, что имеющаяся в мицелии ДНК, по всей вероятности, существует в каких-то двух различных формах взаимосвязи с клеточным содержимым мицелия, из которых одна форма более подвижна и реакционноспособна,

Таблица 1

Изменение содержания ДНК при хранении мицелия

Возраст мицелия (с момента внесения посевого материала в ферментеры) в час.	Первоначальное содержание ДНК в препаратах в % на воздушно-сухое вещество	Содержание ДНК спустя 5 мес. хранения в тех же препаратах в % на воздушно-сухое вещество	Убыль ДНК в %
12	1,81	1,12	38,12
46	3,65	3,02	17,26
70	4,55	3,94	13,40

чем другая, не изменяющаяся при воздействии кислорода.

На основании проведенных нами опытов мы можем полагать, что уменьшение интенсивности реакции Дише в мицелии при действии на него кислорода происходит вследствие процессов окислительно-восстановительного порядка, протекающих, несомненно, при участии ферментативных систем мицелия, так как в случае прокипяченного мицелия мы подобного снижения интенсивности реакции Дише в мицелии не наблюдали, так же как и в том случае, когда мы через взвесь мицелия в воде пропускали в течение такого же времени ток CO_2 .

Снижение интенсивности реакции Дише в мицелии актиномицета наблюдалось нами и при хранении его воздушно-сухих препаратов, что можно видеть из табл. 1.

Содержание влаги в этих препаратах было в пределах от 4 до 13%. Можно видеть, что наибольшее снижение процента ДНК происходило в более молодом мицелии.

По-видимому, изменение содержания ДНК в мицелии актиномицета при его окислении является одним из показателей как своеобразия свойств ДНК, так и интенсивности обмена веществ.

В связи с вышеизложенным мы полагаем, что наблюдавшееся нами ранее (¹) уменьшение интенсивности реакции Дише в мицелии актиномицета при воздействии на него красной кровяной соли или перекиси водорода могло происходить не только вследствие действительного окисления ДНК, но и благодаря усилению процесса дезагрегации дезоксирибонуклеопротеидов с последующим высвобождением их из мицелия.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
1 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Знаменская, Н. Демяновская, А. Белозерский, ДАН, 193, № 1, 119 (1953). ² Z. Dische, Mikrochem., 2, 4 (1930). ³ А. Белозерский, М. Знаменская и др., Биохимия, 19, в. 2, 236 (1954).

К. М. ДЖЕМУХАДЗЕ и Л. Ф. МИЛЕШКО

ИЗМЕНЕНИЕ КАТЕХИНОВ ПРИ СКРУЧИВАНИИ ЧАЙНОГО ЛИСТА

(Представлено академиком А. И. Опариным 12 II 1957)

Известно, что для получения того или иного вида чая необходимо продолжение технологической стадии «скручивания чайного сырья». Исследованиями А. И. Опарина, А. Л. Курсанова и др. (¹⁻³) показано, что в процессе скручивания происходит разрушение тканей листа, в результате чего содержимое клеток подвергается интенсивным превращениям. В разрушенных тканях листа происходит энергичное окисление дубильных веществ, что обуславливает образование качественных показателей черного байхового чая.

Исследованиями последних лет (³⁻⁷) установлено, что большую часть дубильных веществ чайного листа составляют катехины, но данные по изменению катехинов в листьях чая во время скручивания в литературе отсутствуют.

Настоящее исследование предпринято нами с целью изучения катехинов в листьях чая во время скручивания.

Опыты проводились на чайной фабрике Всесоюзного научно-исследовательского института чайной промышленности (Анасеули, ГрузССР), на сырье 1 сорта, по производственной схеме, с трехкратным скручиванием в 1 фракции, с учетом процента раздавленных тканей по биоконтролю (⁸). Определение катехинов велось по методике К. М. Джемухадзе и А. А. Шальневой (⁹).

Первые же опыты, проведенные в этом направлении, показали, что скручивание чайного листа, т. е. раздавливание тканей, сопровождается глубокими изменениями в составе катехинов, причем по характеру изменений катехины различаются между собой.

Оказалось, что первое скручивание, сопровождающееся раздавливанием свыше 50% тканей листа, приводит к резкому уменьшению всех катехинов, исключением, может быть, *l*-эпикатехингаллата.

Однако, как можно видеть из табл. 1, при первом скручивании наиболее энергичные изменения претерпевают *l*-эпигаллокатехин, *l*-эпикатехин и *l*-эпигаллокатехингаллат.

Во время второго скручивания (70% раздавленных тканей) положение резко меняется: дальнейшее уменьшение *l*-эпигаллокатехингаллата и *l*-эпикатехингаллата не сопровождается уменьшением *l*-эпикатехина и *d,l*-катехина. Кроме того и *l*-эпигаллокатехин во время второго скручивания претерпел незначительные количественные изменения (рис. 1).

Это говорит о том, что часть образовавшихся при раздавливании тканей хинонов простых катехинов (*l*-эпикатехин, *d,l*-катехин, *l*-эпигаллокатехин и *d,l*-галлокатехин) вновь восстанавливается. В работах А. Л. Курсанова (³), А. А. Бокучава (^{3а}) и др. показано, что при окислении дубильных веществ восстановление хинонов происходит за счет водорода сопутствующих веществ: аскорбиновой кислоты, аминокислот, катехинов и др.

Данные опытов, кроме того, дают возможность предполагать, что галлолы и эфиры катехинов (*l*-эпигаллокатехингаллат и *l*-эпикатехингаллат),

в отличие от простых катехинов, окисляются дальше, образуя окрашенные продукты⁽¹⁰⁾, что сопровождается увеличением интенсивности окраски чайного настоя.

Таблица 1

Изменение катехинов при скручивании III фракции чайного листа в мг на 1 г сухого вещества

	Завялен- ный лист	I скру- чивание	II скру- чивание	III скру- чивание	Фермен- тация	Полуфаб- рикат
<i>l</i> -Эпигаллокатехин	23,8	9,31	7,75	4,9	0,48	Следы
<i>d, l</i> -Галлокатехин	11,1	7,71	5,88	3,79	—	—
<i>l</i> -Эпикатехин + <i>d, l</i> -катехин	9,8	4,94	5,11	2,52	—	—
<i>l</i> -Эпигаллокатехингаллат	54,7	28,5	17,5	10,22	7,76	3,7
<i>l</i> -Эпикатехингаллат	15,6	14,4	9,32	7,07	3,5	1,3
Сумма катехинов	115,2	64,8	45,46	28,5	11,26	5,0
Общее количество дубиль- ных веществ при пере- счетом <i>K</i> 4,15	165,7	130,7	112,0	90,06	90,06	69,9

Дальнейшее рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что 3-е скручивание вновь сопровождается интенсивным изменением всех катехинов. При этом наиболее резко уменьшается количество *d, l*-галлокатехина и *l*-эпикатехингаллата.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, во время 3-го скручивания характер изменения для всех катехинов один и тот же. Это говорит о том, что последняя стадия скручивания (85% раздавленных тканей) сопровождается окислительной конденсацией и уплотнением всех катехинов чайного листа.

В этом еще больше убеждают данные по ферментации.

В наших опытах по окончании скручивания III фракция подвергалась одночасовой ферментации, а затем сушке. Выяснилось, что на этих стадиях переработки оставшиеся простые катехины исчезли полностью. Что касается *l*-эпигаллокатехингаллата и *l*-эпикатехингаллата, то они обнаружены в незначительных количествах в полуфабрикате.

Таким образом, наши опыты показывают, что во время раздавливания тканей чайного листа простые катехины исчезают полностью, а их галловые эфиры переходят в полуфабрикат лишь в незначительных количествах.

Не менее интересными являются данные по изменению так называемого общего танина. Из табл. 1 видно, что в процессе скручивания чайного листа исчезает примерно 50% танина. По-видимому, изменение ду-

бильных веществ при раздавливании тканей во время скручивания протекает за счет окислительного превращения катехинов чайного листа.

Резюмируя все вышеизложенное, можно сказать, что раздавливание тканей во время скручивания сопровождается изменениями катехинов чайного листа. Впервые в опытах на производственном материале показана разница в характере изменений отдельных катехинов при разрушении тканей

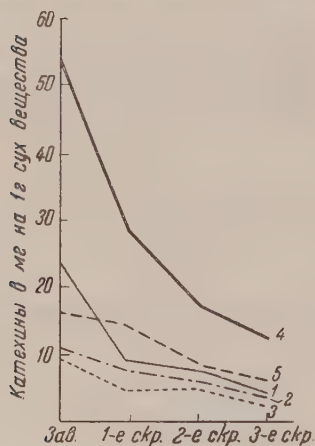


Рис. 1. Изменение содержания катехинов при скручивании чайного листа: 1 — *l*-эпигаллокатехин, 2 — *d, l*-галлокатехин, 3 — *l*-эпикатехин + *d, l*-катехин, 4 — *l*-эпигаллокатехингаллат, 5 — *l*-эпикатехингаллат

иста. Установлено, что на первом этапе скручивания почти все катехины подвергаются энергичным превращениям. Во время 2-го скручивания количество простых катехинов остается почти без изменения. Это заставляет думать, что во время 2-го скручивания хиноны простых катехинов восстанавливаются, в то время как хиноны галловых эфиров подвергаются окислительной конденсации. 3-е скручивание сопровождается энергичным истощением простых катехинов. Галловые эфиры в незначительных количествах обнаруживаются после сушки в полуфабрикате. В этих опытах впервые показано, что изменение дубильных веществ при раздавливании тканей протекает за счет превращения входящих в их состав катехинов.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
4 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. О п а р и н, Биохимия чайного производства, Сборн. 1, 6 (1935); А. Л. Кур-
с а н о в, там же, стр. 88; М. А. Б о к у ч а в а, там же, стр. 62. ² К. М. Д ж е м у х а-
д з е, Биохимия чайного производства, Сборн. 4 (1940). ³ А. Л. Кур с а н о в, Синтез и
превращение дубильных веществ в чайном растении, VII Баховское чтение, М., 1952;
М. А. Б о к у ч а в а, Биохимические основы производства Лао-Ча и зеленого кирпичного
чая, Изд. АН СССР, 1955. ⁴ М. Н. За про мет о в, Биохимия, 17, 97 (1952).
A. E. Bradfield, E. Bate-Smith, Biochem. and Biophys. Acta, 4, 441 (1950).
E. Roberts, D. Wood, Biochem. J., 47, 175 (1950). ⁷ К. М. Д ж е м у х а д з е,
А. А. Ш а л ь н е в а, ДАН, 99, № 6 (1954). ⁸ С. М. М а н с к а я, Биохимия чайного
производства, Сборн. 1, 54 (1935). ⁹ К. М. Д ж е м у х а д з е, Г. А. Ш а л ь н е в а, Био-
химия, 20, 336 (1955). ¹⁰ А. Л. Кур с а н о в, К. М. Д ж е м у х а д з е, М. Н. За-
про мет о в, Биохимия, 12, 421 (1947).

Н. А. ЛИСИЦЫНА

КОРРОЗИЯ КВАРЦА В МЕЗО-КАЙНОЗОЙСКОЙ КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 26 XII 1956)

Кварц, как известно, является одним из наиболее устойчивых в поверхностных условиях минералов. Тем не менее в последние годы различными исследователями накоплен ряд фактов, свидетельствующих о способности кварца к растворению при определенных условиях, и прежде всего в процессе выветривания горных пород. Так, Л. И. Мартыненко и А. С. Самодуров ⁽⁴⁾ наблюдали случаи разбедания кварца минералами глин в кварцитах Кривого Рога, Я. Н. Белевцев ⁽⁵⁾ там же наблюдал частичное замещение кварцевых прослоев гидрогематитом. Д. С. Коржинский ⁽⁵⁾ отмечает, что процесс выщелачивания кварца происходит в древней коре выветривания в больших масштабах и, в частности, способствует обогащению некоторых руд Кривого Рога мартитом и гидрогематитом. И. И. Гинзбург и И. А. Руквишников ⁽³⁾ указывают, что остаточный кварц, весьма распространенный в коре выветривания, обычно характеризуется изъеденными краями и закругленной, а часто неправильной формой зерен.

В составе коры выветривания палеозойских пород Северного Казахстана содержание кварца весьма значительно. До последнего времени считалось, что кварц сохраняется без изменения на всем протяжении профиля выветривания ⁽⁹⁾. Более пристальное изучение коры выветривания в полных разрезах, вскрытых буровыми скважинами, показало, что зерна кварца в ней не только слабо корродированы по краям — они постепенно растворяются и замещаются другими минералами при переходе от слабо измененных пород нижней части коры выветривания к более интенсивно измененным породам в ее верхах.

При изучении многих разрезов выветрелой толщи было выявлено ⁽⁶⁾, что достаточно развитая кора выветривания имеет глинистый состав, независимо от характера исходных пород. Некоторые черты их состава и строения, например структурно-текстурные признаки, сохраняются в нижних зонах разреза и постепенно стираются в верхних. В разрезе коры выветривания по составу слагающих ее глин были выделены три зоны (снизу вверх): зона гидрослюдистых глин; зона каолининовых глин с примесью гидрослюда; зона каолининовых глин.

Кварц уже в нижней зоне гидрослюдистых глин носит следы растворения. Зерна кварца на контакте с вмещающей глиной корродированы, имеют разъеденные края, иногда замутненную поверхность, или же они трещиноваты. Наряду с измененными зернами встречаются и свежие, не затронутые коррозией. Были встречены случаи частичного и полного замещения кристаллов кварца гидрослюдистым минералом (рис. 1). Помимо глинистых минералов в нижней зоне кварц местами замещен гидроокислами железа, которые корродируют края зерен или проникают внутрь по трещинкам. Там, где гидроокислы железа присутствуют в значительных количествах, они образуют бобовины, обрастая ранее корродированные зерна кварца (рис. 2).



Рис.1

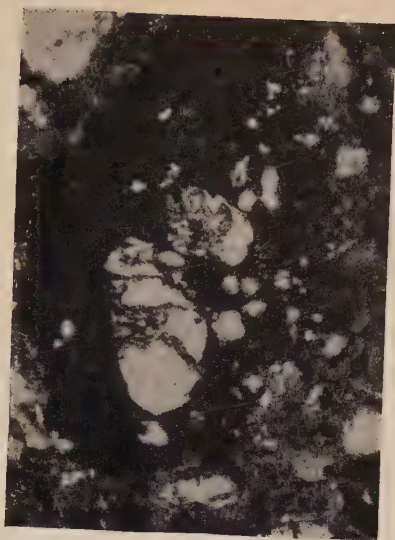


Рис.2



Рис.3

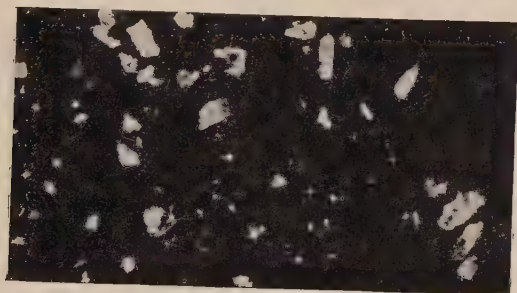


Рис.4

Рис. 1. Призматические кристаллы кварца, частично (1) или полностью (2) замещенные гидрослюдай. Увеличение 90; николи \times

Рис. 2. Зерна кварца, корродированные гидроксидами железа, которые, обрастая вокруг зерен, образуют бобыны (черное). Увеличение 90; николи \times

Рис. 3. Корродированные зерна кварца в каолинитовой глин. Увеличение 20 \times ; а — николи \perp , б — николи \times

Рис. 4. Пустоты от растворившихся кристаллов кварца в буром железняке. Увеличение 55 \times ; николи \perp

В зоне каолинистых глин с примесью гидрослюд почти все зерна кварца корродированы в той или иной степени и даже микроскопически можно наблюдать, что в песчанистой глине они становятся матово-белыми, непрозрачными, хрупкими. Под микроскопом помимо реакционной каймы по краям можно видеть глубокие заливы внутрь зерна, выполненные глинистым материалом, иногда как бы проливы, разделяющие зерно на более мелкие обломки с извилистыми краями. В параллельном свете обычно заметны прежние контуры такого дезинтегрированного зерна. Здесь также наблюдается выщелачивание кварца и гидроокислами железа.

В верхней зоне каолинистых глин встречаются почти исключительно трескавшиеся дезинтегрированные зерна (рис. 3), замещенные каолинитом или гидроокислами железа. Часть зерен замещена почти полностью, содержание кварца в каолинистой зоне заметно убывает по сравнению с нижними зонами коры. Количественную сторону этого процесса можно приблизительно оценить, сравнивая в шлифе площадь, которую занимали зерна кварца до их растворения и после. В наблюдаемых нами случаях количество кварца сокращается примерно на 20%. О полном растворении кристаллов кварца свидетельствуют также пустоты шестигранной и призматической формы, которые довольно часто наблюдаются в ожелезненных прослоях верхней зоны коры (рис. 4).

Эти пустоты происходят от растворения идиоморфных призматических кристаллов кварца, широко распространенных в основании коры выветривания существенно карбонатных пород. Кварц, замещавший карбонаты на начальных стадиях выветривания, в дальнейшем в связи с углублением процесса выветривания и переходом окварцованных пачек в верхние зоны коры, начал энергично выноситься. Приведенные факты свидетельствуют о том, что изменения кварца в коре выветривания находятся в закономерной связи с зональностью коры (6).

Таким образом, растворение кварца и вынос кремнезема характерны для формирования коры выветривания. Климат в период образования мезоканьонной коры, особенно верхней каолинистой ее зоны, по данным исследователей (1, 9), был теплым и влажным, близким к субтропическому и способствовал проникновению большого количества поверхностных вод в глубь выветривающихся пород.

Не останавливаясь пока на возможных причинах коррозии кварца, приведем примеры его замещения другими минералами. М. Г. Попов наблюдал замещение кварца гидроокислами марганца в третичной коре выветривания, развитой на окремненных известняках турнейского яруса и верхнего девона на Казахском нагорье. Кварц присутствует здесь среди скопления руды псиломелано-пиrolюзитового состава в виде отдельных зерен агрегатов и часто корродирован гидроокислами марганца. Пример замещения кварца сидеритом наблюдался нами в верхней части коры выветривания нижнего палеозоя в районе Акмолинска. В розовато-сиреневой и оранжевой глинах, сохраняющих местами структуру порфирита и туфоконгломерата, присутствуют конкреции сидерита размером 0,2—0,3 мм. Мелкие зерна кварца служат либо центрами конкреций, либо находятся в периферической их части и часто корродированы сидеритом. Конкреции сидерита присутствуют и в породах бокситоносной пачки, залегающих на коре выветривания (8). По этим признакам конкреции сидерита являются поздним пергенным образованием. Гидроокислы железа, которые корродируют кварц, совершенно не затрагивают сидерита.

Для объяснения замещения в коре выветривания кварца различными минералами, и прежде всего глинистыми, обратимся к имеющимся по этому вопросу данным. И. И. Гинзбург и И. В. Витовская (4) объясняют коррозию кварца в глинах бейделлитового (частично монтмориллонитового) состава выделением щелочей при разложении гидрослюдистых глин и пеллоиде их в бейделлитовые. Щелочи разъедают зерна кварца в местах их прикосновения с глинистыми частицами.

Знакомство с казахстанским материалом показывает, что если такое объяснение и применимо для конкретного случая, рассмотренного авторами, то оно не может объяснить явлений, наблюдаемых в коре выветривания Северного Казахстана. Здесь зерна кварца носят следы растворения во всех зонах коры выветривания. При этом в нижней зоне, где происходит выделение щелочей при переходе гидрослюды в каолинит, зерна кварца корродированы в меньшей степени, чем в верхней каолиновой зоне, где часть зерен нацело замещена каолинитом. Следовательно, растворение кварца в коре выветривания есть процесс прогрессирующий. Он не останавливается в зоне преобразования глин, содержащих щелочи, в бесщелочные, но еще сильнее происходит в зоне образования каолинита. Учитывая, что режим pH меняется в процессе развития зон коры выветривания от слабо-щелочного в нижних зонах до слабо-кислого в верхней каолиновой, приходится признать, что кварц растворим в той или иной степени и в той и в другой среде. Этот вывод вытекает из рассмотрения фактического материала и по-видимому, объясняется на основании данных о сравнительной растворимости кремнезема, гидроокислов железа, глинозема и глинистых минералов в слабо-кислой и слабо-щелочной средах. К сожалению, в настоящее время имеются очень немногие работы, посвященные этому вопросу (2, 10¹²). По этим данным, растворимость SiO₂ при значениях pH от 5 до 7,5 в ряде случаев превышает 100 мг/л. Растворимость гидратов Al₂O₃ и Fe₂O₃ при тех же условиях практически ничтожна. Естественно, что гидроокислы железа замещают кварц в коре выветривания, где условия в процессе формирования профиля меняются от слабо-щелочных до слабо-кислых. Гидроокислы марганца по своим свойствам близки к гидроокислам железа и поэтому ведут себя сходно в одинаковой обстановке. Известно и широко распространенное в мезо-кайнозойских континентальных бокситах явление замещения кварца гиббситом (7).

Наблюдения над химическим составом природных вод подтверждают энергичный вынос кремнезема по сравнению с Al₂O₃ и Fe₂O₃. Не повторяя ранее приведенных сведений (7), отметим только, что содержание SiO₂ в водах источников и рек латеритных областей Британской Гвианы и Голландской Индии (11, 13) значительно выше содержания Al₂O₃ и Fe₂O₃. Максимум содержания SiO₂ 45 мг/л, в то время как Fe₂O₃ в тех же водах 4 мг/л (общее содержание железа пересчитано на Fe₂O₃), а Al₂O₃ не более 2—3 мг/л.

Данными по растворимости глин мы не располагаем, но по-видимому замещение зерен кварца глинистым материалом также происходит в общем случае благодаря значительно большей стойкости минералов глин по сравнению с кремнеземом в условиях коры выветривания.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Типы бокситов СССР и их генезис, Изд. АН СССР 1937.
- ² Г. И. Бушинский, Бюлл. МОИП, в. 3/7 (1937).
- ³ И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР, 1951.
- ⁴ И. И. Гинзбург, И. В. Витовская, Сборн. Кора выветривания в. 2, Изд. АН СССР (1956).
- ⁵ Д. С. Коржинский, Сборн. Кора выветривания в. 2, Изд. АН СССР (1956).
- ⁶ Н. А. Лисицына, ДАН, 105, № 5 (1955).
- ⁷ Н. А. Лисицына, ДАН, 109, № 5 (1956).
- ⁸ Н. А. Лисицына, ДАН, 111, № 2 (1956).
- ⁹ В. Н. Разумова, Сборн. Кора выветривания, в. 2, Изд. АН СССР (1956).
- ¹⁰ Е. И. Соколова, Л. П. Листова, А. З. Вайнштейн, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 3 (1956).
- ¹¹ I. B. Harrison, The Catamorphism of Igneous Rocks under Humid Tropical Conditions London, 1933.
- ¹² O. C. Magistad, Soil Sci., 20, № 3 (1925).
- ¹³ E. C. G. Mohr The Soils of Equatorial Regions with Special Reference to the Netherlands East Indies, 1944

В. А. РАЗНИЦЫН

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ПАЛЕОГЕОГРАФИИ КАРБОНА ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 25 XII 1956)

К Тимано-Печорской провинции ухтинские геологи относят: 1) Тиман, полосу поднятий Средней Печоры, протягивающуюся от рек Щугора и дчерема на юго-востоке до Мутного Материка и, по-видимому, Нарьяна на северо-западе, 3) Печорскую депрессию, разделяющую эти две вруктурном отношении поднятые области. Из наиболее древних пород намане обнажаются метаморфизованные породы свиты М и девон; на Средней Печоре в сводах поднятий вскрыт верхний девон; в Печорской депрессии развиты мезозойские отложения. На востоке Печорская депрессия (синеклиз) сливается с Предуральским прогибом, где на поверхности распространены пермские отложения. Девонские слои, погружаясь к Печорской депрессии и Предуральскому прогибу последовательно перекрываются карбоном, пермью, а в Печорской депрессии, кроме того, юрой и мелом. Карбон учался по многочисленным скважинам и обнажениям Среднего и Южно-Тимана и Средней Печоры. Менее изучена Печорская депрессия, бурение в которой начато недавно. Мощность карбона увеличивается с запада на восток (от 160 до 940 м). Юго-западнее выходов свиты М замечается, свою очередь, некоторое увеличение мощности (до 350—400 м, а при изгибах на юг еще больше). Таким образом Тиман выступает как зона носительных малых мощностей, чем подчеркивается наличие на этом месте северного складчатого горного сооружения, влиявшего на процесс седиментации в позднейшую платформенную стадию развития Тимано-Печорской провинции.

При сравнении Тимана с Северным Приуральем обращает на себя внимание различие этих областей. В нижнем карбоне отрицательные движения в Тимане и в Печорской депрессии были замедлены, а на востоке ускорены, в среднем и верхнем карбоне, наоборот, замедлялось прогибание в Приуралье и ускорилось на Тимане и в Печорской депрессии. Эти два этапа — нижнекаменноугольный и средне-плюс верхнекаменноугольный — отчетливо разделяются и при обзоре одной Тимано-Печорской провинции.

В нижнем карбоне рассматриваемая территория была вовлечена в отрицательные движения Урала, и интенсивное прогибание наблюдалось в меридионально вытянутой полосе, примыкающей к Уралу. В среднем и верхнем карбоне развитие прогибов и поднятий было подчинено тиманскому северо-западному направлению. Это иллюстрируется рис. 1 и 2.

В $S_2 + S_3$ повторяется крупный цикл седиментации, характеризующий нижний карбон. В карбоне таких циклов только два. В общих чертах это накопление этренской (в первом этапе) и башкирской (во втором этапе) известняково-доломитовых толщ, ритмически чередующихся глин и известняков — лихвинско-чернышинских (в первом этапе) и верейско-каширских (во втором этапе) и, наконец, мощной карбонатной толщи с кремнями в восточной части (в первом этапе) и в подольско-мячковское и верхнекаменноугольное время (во втором этапе). В последнем случае (перед отложением верхней карбонатной толщи) происходили существенные изменения в распределении моря и суши. До этого очертания бассейнов сохранялись в общих чертах

прежние: верхнедевонские (в этренское время) и визейские (в башкирский век), несмотря на наличие регионального перерыва в начале C_2 .

На рис. 1 показаны линии равных мощностей C_1 через 50 м. Видно на расстояние толщ. с запада на восток от 0 за пределами карты до 700—800 м на правобережье р. Печоры. Увеличение мощности отмечается для отло

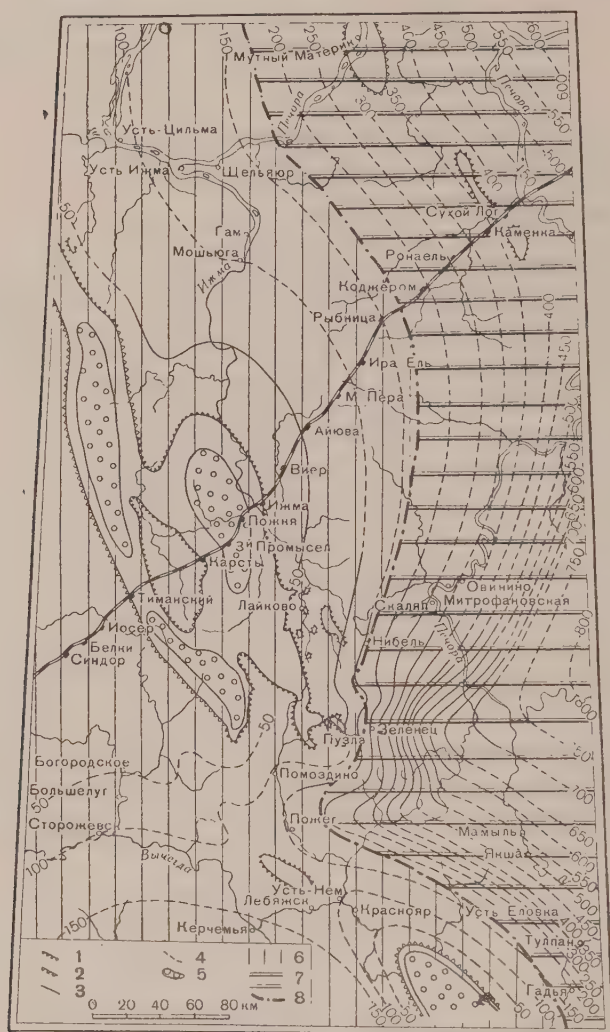


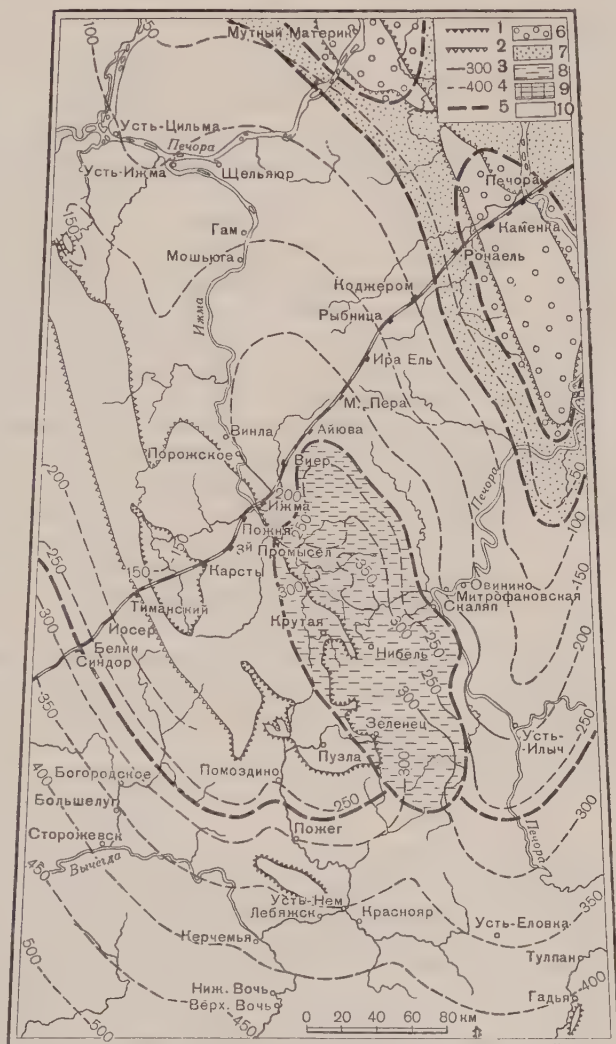
Рис. 1. Карта равных мощностей нижнекаменноугольных отложений Тимано-Печорской провинции (1955 г.): 1 — наблюдаемая современная граница распространения нижнекаменноугольных отложений; 2 — предполагаемая современная граница распространения нижнекаменноугольных отложений; 3 — изолинии мощностей нижнекаменноугольных отложений; 4 — предполагаемые изолинии мощностей нижнекаменноугольных отложений; 5 — островные участки суши, не заливавшиеся морем в C_1 ; 6 — устойчивая область, не заливавшаяся морем в турне и визе; 7 — область среднего и интенсивного прогибания в турне и визе; 8 — граница палеотектонических областей.

жений визе, развитых и на западе, и на востоке (от 0 до 200 м), но, кроме того, на востоке разрез наращается снизу — появляются турнейские осадки до 600 м, отсутствующие на западе. На карте (рис. 1) выделено две палеотектонические области — западная и восточная. Первая — устойчивая область, не заливавшаяся морем в турне, замедленно опускавшаяся в визе и подвергавшаяся континентальному выветриванию в верхнефаменское время и в турнейский век. Осадки визе здесь имеют малую мощность постепенно возрастающую к востоку.

Вторая — область среднего и интенсивного прогибания в турне и визе с быстрым увеличением мощности осадков C_2 к востоку. Эта территория раньше была вовлечена в отрицательно направленные движения Урала и полностью покрылась морем в турне. К данной области относится и полоса антиклинальных поднятий Средней Печоры; последние в C_1 еще не существовали. Турнейский век начался с отложения обломочных и водорослевых известняков этренского подъяруса, западнее переходящих в гли-

сто-доломитовые осадки и загипсованные доломиты. Восточнее среди известняков появляются прослои глин и постепенно происходит полное замещение терригенной толщей. В конце этренского времени местами наблюдается накопление красноцветных глин и бобовых железных руд. После кратковременного отступления лихвинское море заняло почти преж-

с. 2. Карта равных
щностей средне- и верх-
каменноугольных отло-
винции (1955 г.): 1 —
блюдаемая современная
граница средне- и верхне-
каменноугольных отло-
жений; 2 — предполагае-
мая граница распростра-
нения средне- и верхне-
каменноугольных отложе-
ний; 3 — изолинии мощно-
сти средне- и верхнека-
менноугольных отложе-
ний; 4 — предполагаемые
изолинии мощностей сред-
не- и верхнекаменноуголь-
ных отложений; 5 — гра-
ницы палеотектонических
блоков; 6 — островные
остановки, образовавшиеся
в башкирское время; 7 —
граница, осевшая в
палеозойское время; 8 —
граница интенсивного прогибания в S_2 и
с сформировавшимися
кальными поднятиями;
9 — граница интенсивного прогибания в
и S_3 с сформировавшимися
локальными подня-
тиями; 10 — область за-
тенного опускания в S_2
с сформировавшимися
кальными поднятиями и
ровными участками (на
западе)



ю площадь этренского. Чередующиеся глины, песчаники и алевролиты левянского горизонта вверху сменяются известняками. Этот же ритм повторяется и в упинское время. Чернышинской седиментации предшествовал перерыв, после которого сначала отложились терригенные осадки нижней части черепетского горизонта (агеевская свита), а потом известняки верхов черепетского и кизиловского горизонтов. Область сноса терригенного материала в турне находилась на юге (обширная суша примерно в районе Ксеронтово). С прослоями песчаников в этренском и отчасти в лихвинском чернышинском подъярусах турне связаны залежи нефти и газа.

Перед визейской трансгрессией вся территория Тимано-Печорской провинции осушилась. Перерыв охватил почти все яснополянское время. Выдающиеся в низах S_1^2 тульские отложения только на южных площадях Сельтменский вал, Северная Мылва) характеризовали открытое море. Более северные районы Тимана и Печорской депрессии (как восточной, так

и западной палеотектонических областей) представляли собой зону борьбы суши и моря. Рельеф здесь был сильно выровненный. В понижениях скапливались красноцветные продукты выветривания, чередующиеся с лагунами глинистыми и морскими карбонатными отложениями, накапливающимися в моменты широкого продвижения моря на север и запад в условиях легко затопляемой почти плоской суши. Положительные неровности поверхности были внутренними участками сноса. Главным же образом терригенный песчаный материал сносился с востока. В этом направлении красные глины с железистыми оолитами замещаются песчаниками. К югу они переходят в серые глины и известняки. В скское и серпуховское время море углубляется. Доломиты и доломитизированные известняки C_1^2 на всей территории Тимано-Печорской провинции весьма однообразны. Лишь в верхах в протвинском горизонте появляется терригенный материал и в таруско-стешевских отложениях — брекчии. Это указывает на оживление тектонических движений в областях сноса и аккумуляции.

Второй крупный цикл осадконакопления начинается с трансгрессии башкирского моря, которой предшествовал перерыв, охвативший небольшой отрезок времени в начале C_2^1 . В C_2 и C_3 морской режим сохраняется почти на всей площади Тимано-Печорской провинции. Наиболее интенсивное прогибание характеризует центральную область Тимана, юго-западную часть Печорской депрессии и поднятые в настоящее время районы рек Сойвы, Нибели и верховий Ижмы. На рис. 2 они выделены как «внутренний прогиб», в пределах которого наблюдается рост платформенных структур. Мощность $C_2 + C_3$ здесь 350 м. Кроме того, к югу от верховья р. Вычегды и Северной Мылвы отмечается внешняя область ускоренного опускания в C_2 и C_3 с мощностью этих осадков до 500 м. На северо-востоке в C_2 образовалось пологое сводовое поднятие Средней Печоры.

На всей рассматриваемой территории доломиты и доломитизированные известняки с кремнями C_1^2 перекрываются ритмически чередующимися известняками и глинами верейского и каширского горизонтов. Только на северо-западе роль глин в C_2^{vg} и C_2^{sk} уменьшается. Поступление терригенного материала происходило с юга (интересно отметить, что и в каширское время полевошпатовый песок поступал с Урала). Местные перерывы замечены в начале C_2^{vg} и C_2^{sk} . Частые колебательные движения затухают к концу каширского времени. Они сменяются мощным эпейрогеническим опусканием, вызвавшим региональные изменения в очертаниях бассейна.

Осушилась вся северо-восточная часть Русской платформы за пределами Печорской депрессии. Море переместилось на юго-запад. Водами покрылась обширная суша районов Ксенофонта. Подольско-мячковские известняки здесь залегают на метаморфических породах фундамента базальными конгломератами в основании.

На южном Тимане бассейн был унаследован, и переход от каширских отложений к подольским оказался постепенным. Устойчивое прогибание, сопровождаемое накоплением известняков с кремнями, продолжалось и в C_3 . Только у локальных поднятий, рост которых в это время ускорился в начале мячковского времени и в C_3 наблюдается присводовое сокращение мощностей и появление прибрежных морских и континентальных осадков. На юго-западе, за Вымско-Вольской грядой, условия аккумуляции осадков были иные. Для этой части района характерна частичная изоляция бассейна с осаждением сульфатов и сероводородным заражением. Только опусканием дна, одновременным с компенсирующей это движение седиментацией, можно объяснить накопление мощной карбонатно-сульфатной толщи, заполнявшей в конце C_2 и в C_3 так называемый Предтиманский прогиб. Образование последнего, возможно, связано с дизъюнктивными нарушениями в фундаменте.

Ч. М. ХАЛИФА-ЗАДЕ

**К ВОПРОСУ О НЕФТЕПРОИЗВОДЯЩЕМ ХАРАКТЕРЕ ГЛИНИСТЫХ
ПОРОД СРЕДНЕЙ ЮРЫ ЮГО-ВОСТОЧНОГО КАВКАЗА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 25 XII 1956)

Глинистая толща средней юры в пределах юго-восточного Кавказа рассматривается рядом исследователей (*) как нефтематеринская свита, питающая более молодые отложения юры и нижнего мела. Авторы исходили при этом из наличия в данных отложениях выходов газа и битумопроявлений. Между тем минералогическая характеристика глинистых пород средней юры и заключенного в них органического вещества изучена далеко не достаточно. Частичное продолжение геолого-разведочных работ по юрскую нефть в Азербайджане и Дагестане требует всесторонней минералогическо-геохимической характеристики дисперсных образований средней юры.

Автор в течение ряда лет занимался изучением минералогии глинистых пород средней юры и заключенного в них органического вещества. Расшифровка минералогического состава глинистых пород средней юры показала, что они минералогически сложены гидрослюдами различной степени измененности. Нередко изменение гидрослюд доходит до предела каолинита (Гадажукгайский и Атачайские разрезы). Об этом свидетельствуют результаты комплексного исследования и кристаллохимические формулы гидрослюдов, построенные на основании силикатного анализа коллоидной фракции, также появление на порошкограмме характерных для каолинита (7,15 3,60 кХ) диффракционных рефлексов.

В генетическом отношении оказалось, что установленные различные модификации гидрослюдов образовались за счет стадийного изменения слюды, гидротермических и ранее образовавшихся глинистых минералов в процессе их переноса, переотложения и диагенеза. Таким образом, не представляется возможным по глинистым минералам достоверно восстановить геохимическую обстановку седиментации осадков средней юры.

Для выяснения геохимической обстановки осадков при их диагенезе, а также ее влияния на изменение погребенного органического вещества были изучены содержания аутигенно-минералогической формы железа, органического углерода и битума (табл. 1). Помимо этого, по установленному балансу аутигенной формы железа мы рассчитали приблизительное количество первичного $C_{орг}$. Как ясно из данных табл. 1, все образцы имеют сравнительно высокое содержание остаточного $C_{орг}$. Казалось, должно быть обнаружено и высокое количество пиритного железа ($^{1-7}$), но это в табл. 1 не отмечается. Несмотря на высокое содержание $C_{орг}$ (1,85—2,00%), концентрация сульфидного железа не превышает 1,03—1,5%. Наоборот, большим содержанием в глинах средней юры отличается карбонатное железо. Однако несмотря на вышеуказанные отклонения в распределении содержания $C_{орг}$, FeS_2 и $FeCO_3$ все же отмечается известная закономерность.

Расчет первичного органического вещества показал, что в момент седиментации дисперсный осадок обогатился большим количеством органического углерода, который при диагенезе подвергался интенсивному окисле-

Таблица 1
Средние значения $S_{орг}$ и аутигенно-минералогической формы железа в глинах средней юры юго-восточного Кавказа (в % от массы породы)

	Бабай (14 обр.)	Джигичай (12 обр.)	Чападжукчай (11 обр.)	Истисудере (13 обр.)	Кызылчай (13 обр.)	Гильгинчай (8 обр.)	Угах (6 обр.)	Атачай (6 обр.)
$S_{орг}$ остаточный	1,85	1,76	1,62	2,00	1,60	1,56	1,39	1,42
Битумы	0,066	0,120	0,074	0,210	0,064	0,068	0,029	0,032
Пирит	1,02	1,22	1,04	1,50	0,97	0,74	0,69	0,75
Сидерит	6,51	4,79	6,34	2,80	6,60	8,30	9,73	8,20
$S_{орг}$, израсходованный на редукцию Fe^{+++}	0,92+1,40	1,12+1,09	0,94+1,39	1,40+0,60	0,84+1,45	0,66+1,82	0,62+1,91	0,68+1,80
$S_{орг}$, первичный	4,17	3,98	3,91	4,00	3,93	4,06	3,92	3,90

Наличие донной фауны

Донная фауна характеризуется только наличием некоторых форм фораминифер

Геохимическая обстановка
глинистого осадка при
диагенезе

Восстановительная. Ориентировочное значение Eh колеблется в пределах —50—(—200) мв

Возраст

аален-
байос

байос

байос

байос

байос

байос

байос

аален-
байос

о. Активным реагентом, вызвавшим окисление органического вещества, являлась в основном гидроокись железа, сносившаяся в среднеюрский бассейн в виде механической взвеси ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)*.

Как видно из табл. 1, почти $\frac{2}{3}$ общего количества органики пошли на окисление окисной формы железа и при этом органический углерод окислялся до CO_2 , что способствовало интенсивному перераспределению закисного железа и генерации его в виде сидерита. В пользу этого взгляда говорит и наличие на контакте глинистоалеуритовых пород крупных линз и конкретов сидеритоанкеритного вещества.

На рис. 1 мы графически изобразили соотношение $C_{\text{орг}}$ и аутигенной формы железа в глинах юго-восточного Кавказа. На этой же диаграмме ориентировочно показано изменение окислительно-восстановительного потенциала за счет вариации баланса $C_{\text{орг}}$ и аутигенно-минералогической формы железа, исходя из диаграммы Крумбейна и Гаррелса относительно полей устойчивости гематита, сидерита и пирита.

Как явствует из рис. 1, с возрастанием содержания органического вещества в глинах равномерно и медленно уменьшается количество сидерита и, наконец, при максимальных значениях $C_{\text{орг}}$ (2,00%) количество карбонного железа доходит до 2,80%, в то время как содержание пиритного железа возрастает до 1,5%. При данном сочетании максимальное значение Eh , исходя из диаграммы Крумбейна, Гаррелса (10) и Страхова (6) с учетом некоторых особенностей среднеюрских глин, составило — 200 мв (рис. 1).

В настоящее время идея непосредственной связи физико-химических условий водоема с типом осадочного минералообразования является основным теоретическим положением советских литологов. Развивая дальше эту идею, Н. М. Страхов (7) распространяет ее и на диагенез. По этому поводу он пишет, что стадия диагенеза непосредственно следует за стадией седиментогенеза, что существенные различия седиментационного процесса отражаются в некоторой степени на диагенетических явлениях.

Исходя из этого, мы в свою очередь по некоторым элементам диагенетического минералообразования попытались восстановить возможные индивидуальные черты стадии седиментогенеза глинистых пород средней юры юго-восточного Кавказа.

В частности, высокое содержание общего количества органического вещества (первичного и остаточного) и аутигенной формы железа свидетельствуют о теплом и влажном климате среднеюрского бассейна. По-видимому, в результате гумидного климата и расчлененного рельефа на суше сильно развивались процессы денудации и химического выветривания горных пород, что повсеместно обогащало воду стекающих рек биогенно-активными элементами (Fe, Mn, Ca, Mg и др.). Мигрируя, эти элементы и окисные соединения быстро оседали и выходили в состав донных осад-

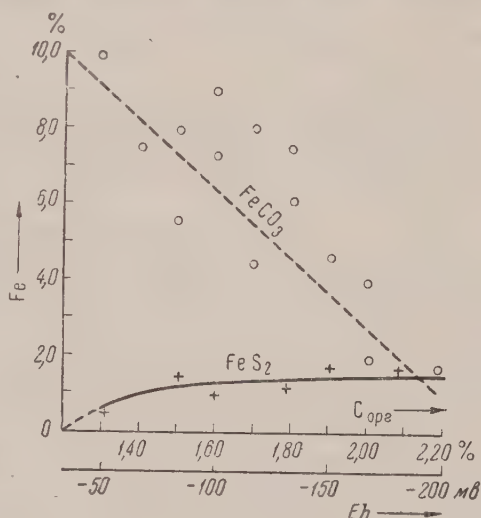


Рис. 1. Соотношение $C_{\text{орг}}$ аутигенной формы железа в глинах средней юры юго-восточного Кавказа и изменение Eh глинистого осадка за период его диагенеза

* Не исключается возможность накопления гидроокиси железа за счет химического осаждения его золей из морской воды.

пользуются широким развитием почти исключительно грубообломочные образования типа вулканических брекчий и конгло-брекчий и, как правило, отсутствуют непереотложенные пирокластические породы.

По мере удаления от этих мест параллельно с уменьшением мощности свит в брекчиях и конгло-брекчиях уменьшаются размеры включений и увеличивается степень их окатанности, что ведет к постепенному переходу пород в конгломераты, причем общая мощность грубообломочных пород в составе свиты уменьшается. Еще далее конгломераты по простиранию

постепенно переходят в гравелиты, грубо- и крупнозернистые песчанники. Среди них появляются прослои вулканических туфов. Наконец, на значительном удалении от мест, где вулканогенные отложения отличаются наибольшей мощностью и грубообломочностью, большую роль начинают играть нормально-осадочные породы, и вследствие этого соответствующие свиты здесь, по выражению некоторых геологов, не имеют следов явной туфогенности.

Отмеченные особенности пространственного распределения вулканогенного материала свидетельствуют о том, что его появление было связано с действием и последующим разрушением вулканических аппаратов, к местам расположения которых и оказались приуроченными центры накопления грубообломочного вулканогенного материала. Тесная ассоциация вулканогенных и нормально-осадочных морских отложений, и в том числе переслаивание их друг с другом, а также прямые признаки обработки обломков вулканических пород в прибрежно-морских условиях свидетельствуют о том, что вулканические аппараты имели вид изолированных вершин, а их извержения, судя по наличию в составе вулканогенных толщ непереотложенного пирокластического материала, были центрального типа.

Характерные черты субаэрального происхождения большинства излившихся пород в составе вулканогенных отложений, присутствие среди них обугленного растительного материала и даже малоомощных прослоев каменного угля, а также известный факт находки в тех



Рис. 1. Схема расположения миоценовых вулканических центров западного побережья Южного Сахалина: а — вулканические центры первой фазы (н. Мi), б — вулканические центры второй фазы (ср. Мi), в — дотретичные отложения, г — кайнозойские отложения, д — область проявления вулканизма первой фазы, е — районы проявления вулканизма второй фазы; 1 — Белкинский, 2 — Лесогорский, 3 — Ламановский, 4 — Томаринский, 5 — Холмский, 6 — Шебунинский, 7 — Крильонский, 8 — Леонтьевский, 9 — Новоселовский, 10 — Чеховский

же отложениях пресноводной фауны, указывают на то, что упомянутые вулканические аппараты, кроме того, значительно возвышались над поверхностью моря.

В соответствии с установленными фактами расположения центров накопления грубообломочного вулканогенного материала можно прийти к выводу, что вулканические центры первой фазы находились в окрестностях Белкино, Лесогорска, в районе Ламановского массива, Томари, Холмска, Шебунино и Атласово. Общий облик вулканогенных отложений в этих местах указывает на то, что они являются продуктами накопления материала абрадиrowавшихся вулканических центров, а не сохранившимися от

зрушения их остатками. Судя по размеру содержащихся в них включений эффузивных пород, сами вулканические центры находились в 5—15 км западу от современной береговой линии, и лишь Томаринский центр был сложен, по-видимому, в пределах современной территории острова, но его корни недоступны для непосредственного наблюдения из-за рекрития их более молодыми отложениями холмской свиты. Что же касается Атласовского (Крильонского) центра, то можно считать, что он также располагался в нескольких километрах от одноименного поселка, но в западном, а в юго-восточном направлении, т. е. как и большинство центров западного побережья в настоящее время находится также на дне моря. Подобно этому вулканические центры второй фазы были расположены подалеку от г. Чехова, пос. Новоселова и мыса Леонтьева, а на восточном берегу (судя по литературным данным) — у г. Макарова и пос. Гастелло. Из рассмотрения рис. 1 видно, что вулканические центры каждой из фаз располагались примерно на одной прямой линии и в палеогеографическом отношении представляли собой гирлянду островов, до некоторой степени напоминающую гирлянды современных островных дуг.

Петрографическое изучение показывает, что продукты извержения вулканов первой фазы являются преимущественно пироксеновыми и реже говообманковыми андезитами и дацитами. Аналогичные продукты второй фазы отличаются более основным характером и представлены исключительно базальтами (?). В химическом отношении те, и другие являются типичными известково-щелочными породами, обнаруживающими большое сходство с новейшими вулканическими породами Японии и отчасти Камчатки.

В заключение следует отметить, что вряд ли будет правильно признавать упоминавшимися вулканогенными толщами, возникшими в результате деятельности и разрушения ряда вулканических центров и отличающимися вследствие этого непостоянным литологическим составом и мощностью, самостоятельность в стратиграфическом отношении. Вулканогенные отложения первой фазы, местами (Шебунинский район) полностью замещающие холмскую свиту и содержащиеся в том же районе в верхах такарадайской свиты (слои с *Acila (Acila) sinnaiensis*), по-видимому, правильнее считать современно фацией холмской и такарадайской свит. Подобно этому вулканогенные отложения второй фазы, в районах своего распространения полностью замещающие породы невеличской свиты, можно рассматривать как вулканогенную фацию последней.

Сахалинский комплексный
научно-исследовательский институт
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Алексейчик, И. Н. Кузина, И. И. Ратновский, Булл. МОИП, геол., 29, в. 5 (1954). ² В. Н. Шилов, ДАН, 112, № 4 (1957).

В. Ф. БАРАБАНОВ

АПОФИЛЛИТ ИЗ УЩЕЛЬЯ ГАКМАНА В ХИБИНАХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 26 X 1956)

Апофиллит — редкий силикат слоистой структуры (¹⁰, ³) — до недавнего времени относился к цеолитам, так как приблизительно половина воды в этом минерале имеет цеолитный характер (⁴, ⁸). В настоящее время апофиллит рассматривается как своеобразный пример минерала, обладающего структурой, переходной от слоистой к каркасной. Несмотря на наличие ряда работ, посвященных исследованиям структуры (¹⁰, ³), морфологии и кристаллографии (⁷, ¹¹), оптических свойств (⁶) и генезиса (⁸) апофиллита, последний остается одним из наименее изученных минералов.

Апофиллит в Хибинских тундрах впервые обнаружен в Жильной долине Э. М. Бонштедт в 1933 г. (²). Позднее он был встречен на Тахтарвумчорре (⁵). Единичный характер находок апофиллита создал впечатление об исключительной редкости и нехарактерности этого минерала для Хибин. Обнаруженные нами в 1947 г. в верховьях ущелья Гакмана на юго-восточном склоне Юкспора натролит-апофиллитовые жилы свидетельствуют, однако, о том, что апофиллит в Хибинах, по-видимому, не так редок. Изучение этих жил показало, кроме того, что минералогия их весьма своеобразна (¹).

Настоящая работа представляет собой результат минералогического изучения апофиллита из цеолитных жил верховий ущелья Гакмана, выполненного нами в 1947—49 гг. Апофиллит-натролитовые жилы верховья ущелья Гакмана представляют собой серию маломощных жил, залегающих в мелкозернистых эгиринороговообманковых нефелиновых сиенитах (¹). Жилы сложены, в основном, натролитом, эгирином, лампрофиллитом и апофиллитом. В меньшем количестве в жилах находятся: арфведсонит, микроклин, апатит, эвколит, флюорит, кальцит, опал и катаплет.

Апофиллит представлен двумя разновидностями: зеленовато-желтой и белой. Желто-зеленые кристаллы его, более крупные и ранние по времени выделения, обычно ассоциируют с мелкими, водянопрозрачными кристалликами натролита, игольчатым эгирином, волокнистым лампрофиллитом и пластинчатым катаплетом. Белый апофиллит в наших жилах более распространен. Он образует корки, мощностью до 20 см, покрывающие крупные выделения натролита, эгирина и лампрофиллита. Такие сплошные корковидные выделения апофиллита состоят из мелких кристалликов размером 2—3 мм, редко достигая 0,5 см в поперечнике. Среди агрегатов кристаллов апофиллита можно встретить идиоморфные выделения микроклина, эвколита, апатита, мелкокристаллического флюорита.

Изучение апофиллита показало, что обе его разновидности, белая и зеленая, представлены кристаллами в сложении которых принимают участие грани трех простых форм (111), (010) и (001). Однако степень развития этих форм не одинакова: она зависит от условий образований апофиллита.

Кристаллы желто-зеленого апофиллита обладают дипирамидальным обликом, обусловленным сильным развитием граней (111). Грани призмы (010) у этого типа кристаллов имеют подчиненное значение или отсутствуют, а базопинакоид (001) едва намечается (рис. 1, б, в).

Кристаллы белого апофиллита имеют облик, приближающийся к изометрическому. Он создается почти одинаковым развитием граней (001), (111) и (010) (рис. 1, *д*), или во всяком случае, более сильным развитием граней базопинакоида (001) (рис. 1, *г, е*), чем это имело место у желто-зеленого пофиллита.

Наконец, в осыпях на склоне Юкспора, в ущелье Гакмана, нами найдены блочки крупных кристаллов микроклина, который по трещинкам замещается апофиллитом, имеющим таблитчатый облик (рис. 1, *ж, з*).

Апофиллит, обнаруженный Э. М. Бонштедт в Жильной долине (²), имел форму кристаллов, изображенную на рис. 1, *а*. Как видно, для него характерно равномерное развитие граней (111) и (010) и отсутствие граней базопинакоида (001). Помещение формы

кристаллов этого апофиллита в один ряд с желто-зеленым апофиллитом из ущелья Гакмана, очевидно, правильно, так как Э. М. Бонштедт указывает, что он также имел желто-зеленую окраску и находился в пустотах в роговой обманке вместе с друзами кристалликов натроита и эгирина, т. е. в условиях, аналогичных условиям образования нашего желто-зеленого апофиллита.

Как уже указывалось выше, желто-зеленый апофиллит представляет собой более раннюю генерацию этого минерала, что касается «таблитчатого» апофиллита, замещающего микроклин, то можно предполагать, что это — наиболее поздняя по времени выделения генерация, так как микроклин, заключенный среди белого, «изометрического» апофиллита, следов замещения не несет. В связи с этим нельзя не заметить определенной эволюции облика кристаллов хибинского апофиллита от более раннего «диригидального» (рис. 1, *а*), через широко распространенный в наших жилах «изометрический», (рис. 1, *д*) к наиболее позднему — «таблитчатому» (рис. 1, *з*). Эта эволюция в процессе смены генерации апофиллита выражается в постепенном возрастании роли граней базопинакоида (001), а в пределах одной генерации в последовательном уменьшении размеров граней призмы (010).

Шесть кристаллов наиболее распространенного «изометрического» апофиллита были измерены нами на гониометре Гольдшмидта. Результаты измерения приведены в табл. 1.

Для кристаллов апофиллита, особенно для его желто-зеленой разновидности, характерны двойники. Они представляют собой срастания двух индивидуумов таким образом, что грани (111) оказываются параллельными, а (001) общими для обоих слагаемых двойника. Такой двойник изображен на рис. 2.

Широко распространенный белый апофиллит, кроме корковидных агрегатов, встречается также в виде отдельных мелких (0,5—1,0 мм) кристалликов, выросших на иголки эгирина и лампрофиллита. Изучение характера таких срастаний апофиллита с лампрофиллитом и эгирином, выполнен-

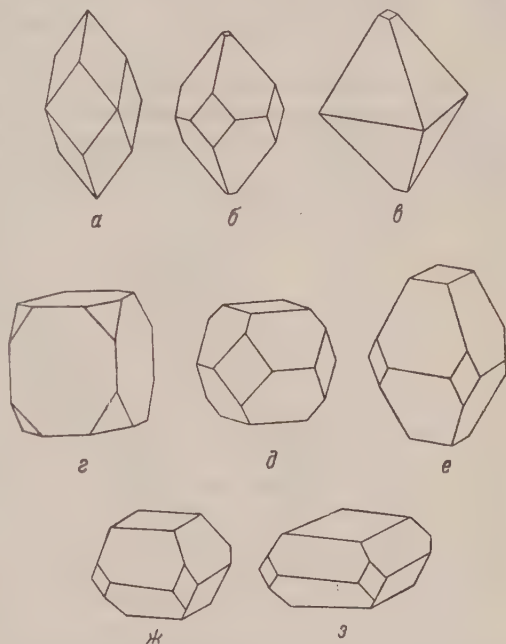


Рис. 1. Эволюция формы кристаллов хибинского апофиллита в зависимости от времени (генераций) выделения: *а* — наиболее ранний, *б* — наиболее поздний

ное гониометрическим путем, показало, что срастания эти носят характер пезакономерный, случайный.

Таблица 1

Форма	Обозначение	φ		ρ		По (16)		Частота по- явления, %
		пред. знач.	средн.	пред. знач.	средн.	φ	ρ	
001	с	—	—	0°00'	0°00'	—	0°00'	100
010	а	+1°29'—1°41'	0°00'	91°48'—88°29'	90°21'	0°00'	90°00'	100
111	р	45°50'—44°15'	44°58'	61°27'—59°22'	60°41'	45°00'	60°32'	100

Белый апофиллит имеет весьма совершенную спайность по (001). У зеленого апофиллита эта спайность выражена несколько хуже. Блеск на плоскостях спайности перламутровый, на гранях кристаллов — от стеклянного до матового. Твердость, определенная на гранях (001) апофиллита с помощью микротвердометра ПМТ-3, у зеленого 350 кГ/мм², у белого

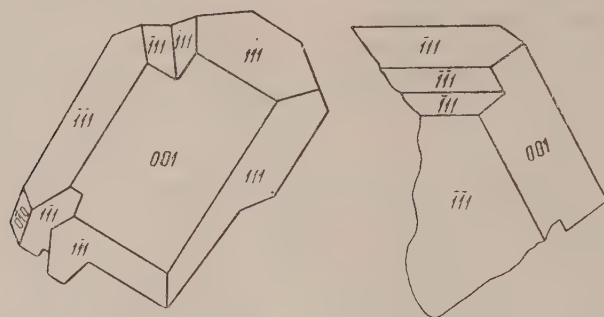


Рис. 2. Зарисовка двойника апофиллита

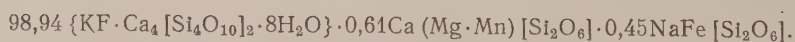
390 кГ/мм², что в единицах шкалы Мооса, соответственно, равняется $4,7 \pm 0,1$, $4,9 \pm 0,1$. Удельный вес белого апофиллита определен пикнометрическим методом. При навеске в 0,9968 он оказался равным $D_{4/4}^{17} = 2,329 \pm 0,001$.

Апофиллит оптически положителен, одноосен. Иногда, в сходящемся свете, в сечениях, перпендикулярных оптической оси, наблюдается расхождение креста на дне гиперболы с углом между последними в несколько градусов. В параллельном свете, в скрещенных николях, зерна апофиллита имеют аномальную бурю интерференционную окраску и секториальное строение. Оба эти свойства, вместе с весьма совершенной спайностью по (001), являются характерными диагностическими признаками апофиллита.

Показатели преломления белого апофиллита, определенные иммерсионным путем: $N_g = 1,537 \pm 0,001$, $N_p = 1,535$; $N_g - N_p = 0,002$.

Химический анализ желто-зеленого апофиллита выполнен М. И. Волковой в лаборатории Кольского филиала АН СССР. Результаты анализа были в 1950 г. любезно переданы нам М. С. Афанасьевым (табл. 2).

Расчет анализа показывает хорошую сходимость молекулярных количеств основных компонентов апофиллита, кроме воды, которая, по-видимому, частично потеряна в ходе анализа. Исходя из данных табл. 2, состав желто-зеленого апофиллита может быть выражен следующим образом:



По нашей просьбе определение фтора в белом апофиллите было произведено И. Д. Борнеман-Старынкевич в Центральной химической лабора-

рии ИГН АН СССР. Ею было найдено, что белый апофиллит содержит 92% фтора.

Спектральный анализ белого апофиллита произведен Н. Н. Колесниковым в лаборатории Кольского филиала АН СССР. Кроме установленных химическим анализом элементов, в апофиллите были обнаружены следы бериллия, галлия, иттрия, бария, а также линии выше средней яркости стронция.

В процессе выветривания на кристаллах апофиллита образуется белая землистая корочка, состоящая из смеси опала и кальцита. Эта корочка светится в ультрафиолетовых лучах зеленоватым светом, обнаруживая отчетливое послесвечение.

Заканчивая описание апофиллита, следует сказать, что по своему генезису апофиллит-натролитовые жила ущелья Гакмана представляют собой образования конкреционно-метасоматические. Они возникают в результате глубокого изменения мелкозернистых эгидино-роговообманковых нефелиновых сиенитов под действием постмагматических растворов. При этом часть минералов вмещающих пород (апатит, эвколит, гириин, арфведсонит, микроклин) переоткладывается в трещинах — жилах, приобретая идиоморфные очертания, лучшую окристаллизованность и лишь незначительно меняя состав (например, эвдиалит → эвколит). Другие минералы вмещающей породы подвергаются в то же время глубокому химическому изменению.

Так, например, за счет нефелина образуются последовательно содалит, канринит, натролит. Последний вблизи жил энергично замещается микроклином ⁽¹⁾. Также глубоко изменяются сфен, лепидомелан, ринколит — ловчоррит. Последний, как известно, при процессах выветривания преобразуется в землистую массу, обогащенную редкими землями и получившую в литературе название вульварита. Образование апофиллита также связано с изменением ринколита-ловчоррита. Однако это изменение происходит в условиях гидротермального режима под действием углекислых растворов.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Барабанов, ДАН, 107, № 5 (1956). ² Э. М. Бондштедт, Тр. Сов. изуч. произв. сил, сер. Кольск., 2, в. 3 (1933). ³ В. А. Брэгг, Структура силикатов, Основные идеи геохимии, в. 3, Л., 1937. ⁴ В. И. Вернадский, С. М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, М. — Л., 1937. ⁵ Н. Н. Гуткова, Апофиллит, Минералы Хиб. и Ловоз. тундр., Изд. АН СССР, 1937. ⁶ П. П. Пилинченко, Ежегодн. по геол. и минерал. России, 10, в. 7—8 (1908). ⁷ М. Н. Шкабара, Зап. геосюз. минерал. общ., 77, № 4 (1948). ⁸ C. Doelter, Neues Jahrb. f. Min., Geol. Pal., Stuttgart, 1890. ⁹ V. Goldschmidt, Kristallographische Winkeltabellen, Berlin, 1897. ¹⁰ W. H. Taylor, St. N. Aray Szabo, Zs. Krist., 77 (1931). ¹¹ I. Rumpf, Chermaks Mineral. u. Petrograph. Mitt., 2, H. 5 (1879).

Таблица 2

	вес. %
SiO ₂	52,86
TiO ₂	0,15
Al ₂ O ₃	0,76
Fe ₂ O ₃	0,19
CaO	24,59
MgO	0,11
MnO	0,04
Na ₂ O	0,15
K ₂ O	4,89
F ₂	1,77
H ₂ O ⁺	12,12
H ₂ O ⁻	0,27
Сумма . . .	97,90
—F ₂ =O	0,74
H ₂ O	0,27

Сумма . . . 96,89

К. Ф. КУЗНЕЦОВ

ГЕОКРОНИТ В РУДАХ ЕКАТЕРИНО-БЛАГОДАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 13 XII 1956)

В 1954—55 гг. при изучении руд Екатерино-Благodatского полиметаллического месторождения в Восточном Забайкалье нами было установлено широкое распространение нового минерала, который по своим диагностическим свойствам в полированных шлифах очень близок к некоторым сульфосарсенитам свинца, но существенно отличается от них в химическом отношении.

Екатерино-Благodatское месторождение представлено серией метасоматических трубообразных тел, залегающих в окварцованных и доломитизированных известняках. Рудные тела сложены сплошными сульфидными рудами, формирование которых протекало в шесть последовательных стадий: кварцево-пиритовую, сфалеритовую, галенитовую, кварцево-арсенопиритовую, геокронитово-галенитовую и кварцево-доломитово-сульфоантимонитовую. Основная масса руд сложена пиритом, арсенопиритом, сфалеритом, галенитом, кварцем и доломитом. В меньших количествах в них присутствуют буланжерит, тетраэдрит, станниит, пирротин, халькопирит и барит.

Описываемый минерал является одним из главных в первичных рудах месторождений. По степени распространенности он уступает лишь пириту, сфалериту и галениту, причем количество его резко возрастает в нижних частях рудных тел, где отношение этого минерала к галениту нередко составляет 1 : 2 и даже 1 : 1.

Изученный нами минерал характеризуется следующими диагностическими свойствами: цвет макроскопически свинцово-серый, блеск металлический, черта темно-серая до черной, твердость 2—2,5, удельный вес 6,4. Кристаллизуется в виде крупных таблитчатых выделений или же образует сплошные зернистые агрегаты.

Под микроскопом в отраженном свете минерал имеет белый цвет, нежным зеленоватым оттенком. Отражательная способность 37—38% (для желтых лучей), сильно анизотропный, обладает сильным двуотражением, заметным в воздухе. Внутренние рефлексы, по-видимому, отсутствуют (даже в порошке с иммерсией). В скрещенных николях в минерале отчетливо выражены прерывистые полисинтетические двойники, ориентированные под незначительным углом к удлиненной стороне табличек.

Следует отметить, что при минераграфическом изучении минерала диагностируется весьма трудно. По совокупности перечисленных выше кристаллографических и оптических свойств он почти не отличается от иорданита $Pb_{14}As_7S_{24}(?)$ и гитерманита $Pb_{10}As_6S_{19}$, за которые легко может быть принят в полированных шлифах. Кроме того по наличию полисинтетических двойников и форме выделений он сходен с довольно распространенным в нерчинских рудах бурнонитом. От последнего его отличает лишь более низкий рельеф (ниже, чем у галенита) и весьма сильное двуотражение, заметное у бурнонита лишь с иммерсией ⁽²⁾. Более четкое

зученный нами минерал отличается от постоянно присутствующего в рудах Екатерино-Благодатского месторождения буланжерита. В сростках последний его выделяет полисинтетическая сдвойникованность, более бледный зеленоватый оттенок, несколько повышенная отражательная способность и изометрическая форма выделений.

Ниже приводятся результаты рентгено-структурного исследования трех образцов описываемого минерала (табл. 1).

Таблица 1

Эталонные данные Харкурта				Исследованный минерал					
геокронит		гитерманит		1		2		3	
d_2 , Å	I_1	d_2 , Å	I_2	d_1 , Å	I_1	d_1 , Å	I_1	d_1 , Å	I_1
—	—	4,80	0,5	—	—	—	—	—	—
—	—	4,4	0,5	—	—	—	—	—	—
—	—	4,2	0,5	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	3,89	3
—	—	—	—	3,71	6	3,75	1	3,71	4
3,69	0,5	3,68	0,5	—	—	3,61	6	—	—
3,50	1,0	3,52	1,5	3,55	7	3,50	7	3,52	7
3,37	1,0	3,36	1,5	3,36	7	—	—	3,38	5
—	—	—	—	3,21	7	3,26	7	3,29	4
3,19	1,0	3,18	3,0	3,18	7	3,17	8	3,15	6
3,04	1,0	3,04	1,0	3,05	5	3,04	8	3,05	5
2,97	0,5	—	—	2,96	5	2,96	2	2,97	3
2,88	1,0	2,88	1,0	2,89	3	2,88	9	2,89	7
2,79	0,5	2,78	0,5	—	—	2,79	4	—	—
2,71	0,5	2,70	0,5	—	—	2,75	4	—	—
—	—	2,57	0,2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,49	4	2,46	2	2,46	3
—	—	2,37	0,2	—	—	—	—	—	—
2,23	0,5	2,22	2,0	2,25	10	2,23	10	2,24	10
2,115	2,0	2,11	1,0	2,10	4	2,12	3	2,12	4
2,09	0,5	—	—	2,07	5	2,08	3	—	—
2,04	0,5	2,02	0,5	—	—	2,03	2	2,02	3
1,945	1,0	1,93	1,0	1,958	7	1,940	9	1,946	7
—	—	1,87	0,2	—	—	—	—	—	—
1,830	3,0	1,82	2,0	1,838	8	1,830	10	1,830	8
1,765	2,0	1,75	1,0	1,775	7	1,757	9	1,771	7
1,730	0,3	1,72	0,3	1,734	1	1,723	4	1,731	5
—	—	1,68	0,3	—	—	1,686	2	—	—
—	—	1,60	0,2	—	—	—	—	—	—
1,480	0,2	1,585	0,2	1,599	1	1,592	3	—	—
—	—	1,482	0,2	1,477	1	1,487	2	—	—
1,450	0,2	1,460	0,3	—	—	1,467	3	—	—
—	—	—	—	1,458	1	1,449	3	—	—
1,410	0,2	1,435	0,3	—	—	1,426	1	—	—
—	—	—	—	1,409	3	—	—	—	—
—	—	1,395	0,3	1,396	1	—	—	—	—
—	—	—	—	1,367	2	—	—	—	—
—	—	1,355	0,3	—	—	—	—	—	—
—	—	1,335	0,3	1,331	4	—	—	—	—
1,325	0,2	1,318	0,3	—	—	1,328	3	—	—
—	—	—	—	1,305	5	—	—	—	—
1,299	0,3	1,292	0,3	—	—	1,297	5	1,299	6
1,255	0,2	1,266	0,3	1,261	3	1,261	3	—	—
—	—	1,248	0,3	—	—	1,247	3	—	—
—	—	1,232	0,3	—	—	—	—	—	—
—	—	1,207	0,3	1,207	3	1,208	3	—	—
—	—	1,182	0,3	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,176	3	1,177	6	1,170	5
1,162	0,3	1,160	0,3	—	—	1,164	6	—	—
1,117	0,2	1,115	0,2	1,116	1	1,116	4	—	—

Примечание. Анализы выполнены в рентгенометрической лаборатории Института геологии и минералогии им. академика И. М. Губкина АН СССР. I_1 и I_2 — интенсивность линий, деленная, соответственно, по 10- и 5-балльной шкале; d_1 и d_2 — межплоскостные расстояния; $a = 57,9$; $d = 0,6$.

Сравнение рентгенограмм исследованного минерала с данными Харкурта показывает, что ближе всего они соответствуют рентгенограммам геокронита и гитерманита. Причем, как видно из табл. 1, по числу интерференционных линий и их положению минерал Екатерино-Благодатского месторождения скорее отвечает геокрониту, чем гитерманиту. Подтверждением этого являются и приведенные ниже данные спектральных и химических анализов.

Спектроскопическое исследование минерала показало, что основными компонентами его являются свинец, сурьма и мышьяк. В виде примесей в нем постоянно присутствуют Ag 0,4—1,5% Tl 0,03—0,5%, Sn 0,01—0,3% и Cu 0,001—0,5%.

Результаты количественных химических анализов минерала, выполненных М. М. Константиновым, приведены в табл. 2; там же для сравнения приведены химические анализы геокронита из ряда зарубежных месторождений, по данным Дж. Д. Дэна ⁽³⁾ и Р. Дугласа ⁽⁵⁾.

Таким образом, по совокупности перечисленных выше свойств, установленных в результате рентгено-структурного, спектроскопического и химического исследования, рассматриваемый нами минерал может быть отнесен к числу сульфоантимонарсенитов свинца. По своей структуре и химическому составу он отвечает геокрониту, эмпирическая формула которого по Дж. Д. Дэну ⁽³⁾ имеет вид: $Pb_5(Sb, As)_2S_8$.

Р. Дуглас считает, что геокронит является промежуточным членом изоморфного ряда, содержащим Sb и As в различных соотношениях. По мнению этого автора крайним мышьяковистым членом ряда, по видимому, является иорданит; крайний сурьмяный член этого ряда, о существовании которого можно

Таблица 2

Элемент	Минерал Екатерино-Благодатского месторождения		Геокронит			
			Пьетра-Санта, Тоскана	Сала, Швеция	Парк-Сити	теоретический состав
	1	2				
Pb	73,61	74,30	70,02	68,97	67,52	69,62
Sb	7,04	8,13	7,78	9,20	11,48	8,07
As	3,71	3,63	4,47	4,49	3,65	5,05
S	15,08	13,24	17,57	17,20	17,45	17,26
Ag	0,5	0,5	—	—	—	—
Tl	0,3	0,5	—	—	—	—
Sn	0,08	0,03	—	—	—	—
Cu	0,01	0,05	сл.	—	—	—
Fe	0,018	0,028	—	—	—	—
Сумма	100,348	100,408	99,84	99,86	100,1	100,00

Примечание. Определение Ag, Tl и Cu выполнено спектроскопически Н. В. Лизуновым.

предполагать, в настоящее время еще не установлен. На основании анализа геокронита из Парк-Сити (см. табл. 2), Р. Дуглас ⁽⁵⁾ предлагает следующую формулу геокронита: $27 PbS \cdot 6(Sb, As)_2S_3$.

Из табл. 2 можно видеть, что геокронит Екатерино-Благодатского месторождения по содержанию сурьмы почти соответствует геокрониту из Пьетра-Санта и Сала, тогда как по содержанию мышьяка он ближе к геокрониту из Парк-Сити. Некоторое отклонение в содержании основных компонентов, выразившееся в повышенном содержании Pb и пониженном содержании S, вероятно, можно объяснить постоянным присутствием в выделениях геокронита мельчайших просечек галенита, а также довольно значительным содержанием элементов-примесей, суммарное количество которых обычно составляет от 0,2 до 1,73%.

В рудах Екатерино-Благодатского месторождения намечается две разновидности геокронита, соответствующие двум заключительным стадиям минералообразования: геокронитово-галенитовой и кварцево-доломитово-сульфоантимонитовой.

Более ранний геокронит обычно встречается в тесном срастании с галенитом (рис. 1). Он представлен таблитчатыми кристаллами размером до 3,0—5,0 мм, или же образует скопления зернистых частиц в ассоциации с галенитом, тетраэдритом, кварцем и пиритом. Совместно с галенитом он обособляется в рудах в виде гнезд, отдельных участков и полос, размер которых измеряется десятками сантиметров и метрами, или же составляет мономинеральные прожилки мощностью от 0,5 мм до 3,0—5,0 см, секущие все более ранние минеральные ассоциации.

Поздний геокронит, как правило, ассоциирует с буланжеритом, галенитом, доломитом и баритом. Он представлен мелкими табличками и плотным агрегатом неправильных зерен, которые обычно концентрируются в

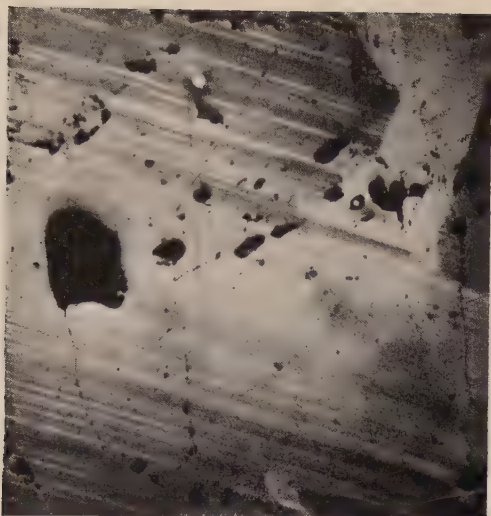


Рис. 1. Геокронит (с полисинтетическими двойниками) в сростке с галенитом. В геокроните—просечки галенита. Николи частично скрещены. 85 ×

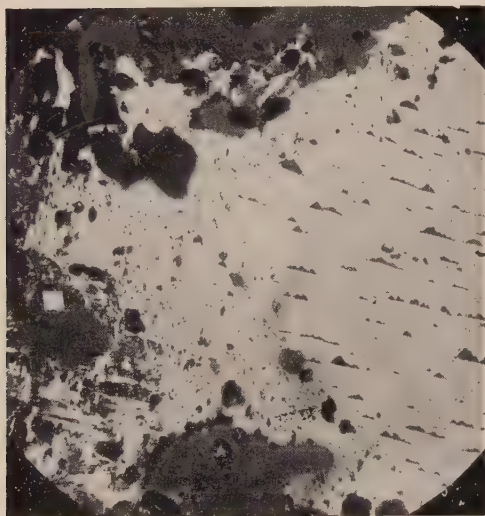


Рис. 2. Каемка мелкозернистого геокронита (серый) вокруг обломка галенита (светлый). В кварце (темный) мелкие таблички геокронита. Николи частично скрещены. 85 ×

оломите и в интерстициях шестоватого кварца. Эта разновидность геокронита нередко метасоматически развивается по более ранним минералам, образуя, в частности, псевдоморфизы по игольчатым кристаллам буланжерита и метасоматические каемки вокруг обломков галенита более ранних стадий минерализации (рис. 2).

Как известно, геокронит считался чрезвычайно редким минералом свинца и был найден лишь в ряде зарубежных месторождений в парагенезисе с баритом, кварцем, флюоритом, пиритом и тетраэдритом (^{1,4}). В отечественных месторождениях геокронит впервые был встречен в 1953 г. П. П. Поляковой в рудах Смирновского месторождения, где, так же как и в Екатерино-Благodatском месторождении, он является распространенным рудным минералом.

Помимо крупных скоплений геокронита в Екатерино-Благodatском и Смирновском месторождениях, незначительные выделения его установлены нами в рудах Ивановского месторождения в ассоциации с буланжеритом, тетраэдритом, менегинитом и галенитом, а также описаны О. П. Поляковой для Кадаинского месторождения. Все это, очевидно, свидетельствует о том, что геокронит в нерчинских рудах весьма широко распространен и отнюдь не является минералогической редкостью. Вполне вероятно, что при дальнейших минераграфических исследованиях геокронит будет обнаружен в других полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья, ныне недоступных для изучения.

В заключение необходимо отметить, что геокронит Екатерино-Благodatского месторождения имеет важное практическое значение как носитель целого ряда ценных промышленных компонентов. Помимо свинца, в его составе впервые обнаружены повышенные концентрации серебра (до 1,5%) таллия (до 0,5%). До настоящего времени считалось, что отмеченные элементы (серебро и таллий) встречаются в полиметаллических рудах Приаралья исключительно в составе галенита. Сульфидные же руды, содержащие сульфосоли свинца, привлекали внимание исследователей в основном лишь с минералогической точки зрения. Проведенное нами исследование геокронита, менегинита и буланжерита из месторождений Нерчинско-Забайкальской группы показало, что они содержат серебро и таллий в количествах, значительно превышающих их концентрации в нерчинских галенитах. При этом, как правило, максимальные содержания этих элементов устанавливаются в геокроните. В связи с этим некоторые разности полиметаллических руд, с сульфосолями свинца, распространенные в месторождениях Восточного Забайкалья, могут рассматриваться как комплексные таллиево-полиметаллические.

Поступило
12 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² И. С. Волынский, Определение рудных минералов под микроскопом, 3, М., 1949. ³ Дж. Д. Дэна и др., Система минералогии, 1, 1950. ⁴ P. Ramdorff, Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Berlin, 1955. ⁵ R. M. Douglass, M. T. Murphy, A. Pabst, Am. Mineral., 39, 11—12 (1954).

П. В. ПАВЛОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕРДЕРИТА, ДАТОЛИТА И ГАДОЛИНИТА

Структура гердерита CaBePO_4F ($a = 9,80$, $b = 7,68$, $c = 4,80$ Å; $\beta \approx 90^\circ$, федоровская группа $C_{2h}^5 = P2_1/a$, при четырех «молекулах» указанного состава в ячейке) была разрешена прямыми методами, описанными в ^(1,2). Из (оцененных с помощью марок почернения) интенсивностей 155 рефлексов с нулевой развертки вращения по оси c (Мо-излучение) были вычислены по Вильсону и Вайнштейну абсолютные F_{hko} . Одновременно определившийся температурный коэффициент 0,58 использовался для исключения из F_{hko} температурного фактора. Среди рассчитанных затем (абсолютных) единичных амплитуд U_{hko} имелось 15 со значением $>0,5$, и потому было излишне увеличение U_{hko} с помощью искусственного температурного фактора. Для 56 (36%) наибольших U_{hko} были найдены их знаки по методу неравенств. Еще раз проверенные статистическим методом Захариасена они составили опорную группу ^(1,2) для установления по ним знаков прочих F_{hko} уже чисто статистическим методом. Всего определилось 128 знаков из 155 с «вероятностью» не менее 71% и при числе определяющих пар на каждую F_{hko} в среднем около 20. Построенная по снабженным знаками 128 F_{hko} диаграмма электронной плотности в проекции вдоль $c = 4,80$ Å сразу дала хорошо разрешающуюся картину с мощными пиками Са и с тетраэдрами двух сортов. Половина последних проектировалась в форме квадрата, в центре которого был крупный пик, который естественно отождествлялся как Р. В остальных тетраэдрах с нормальной (к проекции) тройной осью под лежащим на ней 4-м атомом О (F) можно было предположить атом Ве. Эта xy -проекция электронной плотности хорошо согласовалась с соответствующей патерсоновской. Коэффициент достоверности (к. д.) уже на этой стадии составил 0,24, и из рассчитанных по определившимся атомным координатам $F_{\text{выч}}$ только одна имела знак противоположный установленному прямыми методами.

Таблица 1

Координаты атомов в структурах гердерита, датолита и гадолинита
(в сотых долях от осей a , b , c)

	Гердерит			Датолит I			Датолит II			Гадолинит	
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y
Ca — Y	32,9	11,1	99	33,8	10,3	99	33,7	10,8	99	32,8	10,8
P — Si	7,95	26,9	47,5	8,3	26,5	47,5	8,4	26,2	47,1	7,7	28,3
Be — B	33,33	40,8	55,87	34,0	40,0	60,0	34,0	41,0	57,6	33,4	40,5
O _I	4,11	39,7	25,0	4,0	39,5	25,0	3,75	39,5	24,2	2,25	39,5
O _{II}	43,8	27,8	65,0	46,0	30,0	69,0	46,0	30,4	67,1	44,5	28,1
O _{III}	19,5	34,3	67,33	21,0	33,0	70,0	21,2	32,7	67,6	20,2	33,4
O _{IV}	14,1	11,1	33,33	14,0	8,5	32,0	14,5	9,2	32,0	14,3	10,7
F — OH	32,9	41,7	29,1	33,5	41,5	27,5	33,6	41,5	25,8	33,6	40,5
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0

Вторая xy -диаграмма электронной плотности, в которой участвовали и гальвальные 27 F_{hko} , характеризовалась к. д. 14,9% без нулевых рефлексов 20,4% с нулевыми (для всех F_{hko} вплоть до $\sin \vartheta/\lambda = 1,1$). Фиксирующиеся ее атомные координаты x и y даны в табл. 1.

Проекция xz была получена тем же прямым методом. Из 120 U_{h0l} в торную группу вошло 55, из них 10 ($h00$) уже имели знаки на основании проекции xy . Не определились прямым методом и были рассчитаны по xy проекции xz знаки 28 F_{h0l} . К. д. повторной проекции xz был 14,3% без нулей и 19,7% с нулями снова по всем F_{h0l} вплоть до $\sin \vartheta/\lambda = 1,1$. На проекции yz четко выделились атомы Ве, перекрывавшиеся в xy атомом О(Ф).

На рис. 1 дана структура гердерита в соответствии с атомными координатами табл. 1. На рис. 2 она же изображена в паулинговских полиэдрах

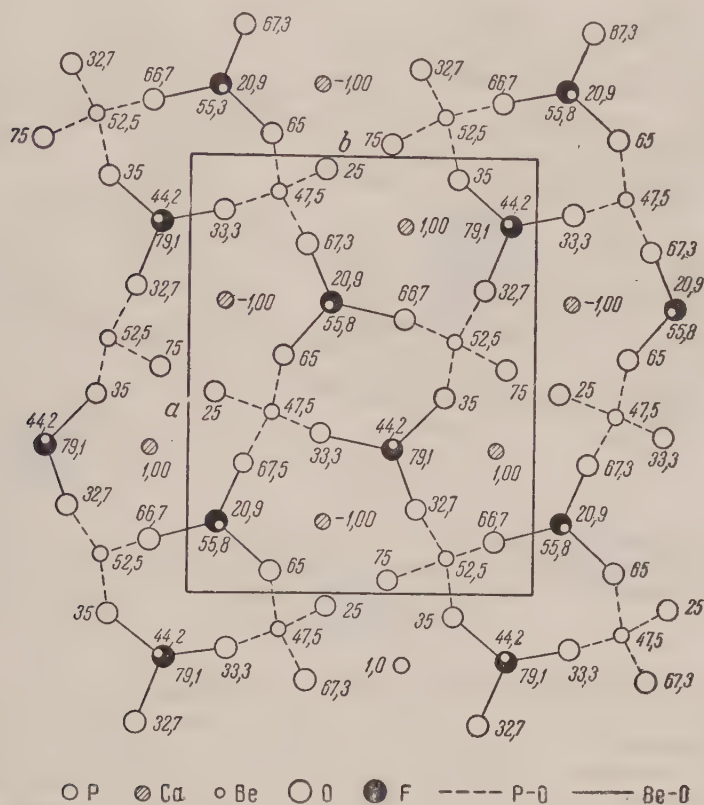


Рис. 1. Проекция xy структуры гердерита. Цифры у кружков — высоты атомов в сотых долях оси $c = 4,80 \text{ kX}$

оказывается двухэтажной. Нижний составляют (слегка искаженные) вершинники = заркученные кубы (ср. CuAl_2 , рис. 133 в ⁽³⁾), в верхнем — та же сетка из связанных тетраэдров PO_4 в одной ориентации (см. выше) тетраэдров BeO_3F в другой. Расстояния $\text{P} - \text{O}$ равны 1,51; 1,51; 1,52; 1,57 Å при ребрах $\text{O} - \text{O}$ в этом тетраэдре от 2,43 до 2,56 Å. Расстояния $\text{Be} - \text{O} = 1,55, 1,64, 1,67$ и $\text{Be} - \text{F} = 1,67 \text{ Å}$ при ребрах $\text{O} - \text{O} = 2,52 - 2,73 \text{ Å}$. Расстояния $\text{Ca} - \text{O} = 2,40 - 2,70 \text{ Å}$, большая часть ближе к нижнему значению.

После того, как структура гердерита была закончена, обнаружилось ⁽⁴⁾ значительное сходство с ранее расшифрованным Ито ⁽⁵⁾ датолитом $\text{NaBSi}_4\text{O}_4\text{OH}$ ($a = 9,62$, $b = 7,60$, $c = 4,84 \text{ Å}$, $\beta \approx 90^\circ$, при той же федоров-

ской группе*). Координаты Ито приведены во 2-м столбце табл. 1. Сопоставление показывает (вполне естественное) увеличение расстояний в SiO_4 -тетраэдре по сравнению с PO_4 (1,52; 1,64; 1,66; 1,69 Å) и уменьшение их по сравнению с BeO_3F в VO_3OH (1,44; 1,45; 1,47; 1,56 (ОН)) при $\text{Ca} - \text{O} = 2,28 - 2,70$ Å.

К. д., указываемый Ито, равен 22% для рефлексов общего типа F_{hkl} , но в пределах лишь до $\sin \vartheta/\lambda = 0,6$. Пересчитанный нами (по данным Ито) для F_{h0k} он оказался 16,7% в тех же пределах до $\sin \vartheta/\lambda = 0,6$.

Поскольку структура Ито решена методом (полу)тяжелого атома, мы проделали ее заново тем же прямым двуступенчатым методом, но используя значительно большее число рефлексов (150 F_{hko} против 95 у Ито) в пределах до $\sin \vartheta/\lambda = 1,1$ (Mo-излучение).

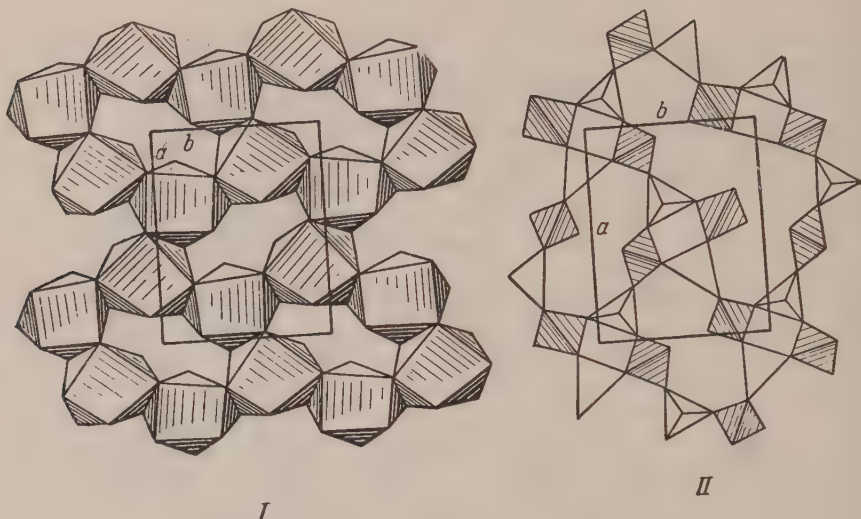


Рис. 2. Структура герцерита в координационных полиэдрах; I — слой из закрученных кубов с атомами Ca; II — второй этаж с сеткой из R-тетраэдров (проектирующихся) в виде квадратов и Be-тетраэдров (в проекции — треугольники)

Особенно успешно было применение прямого метода к проекции xz , в которой мы имели 205 F_{h0l} , и из них неравенствами определились знаки 83, осталось же неустановленных после второй ступени лишь 26 (12,7%). Для второй проекции к. д. (в пределах до $\sin \vartheta/\lambda = 1,1$) был 12,9% без нулей и 16,5% с нулями. На этой xz -проекции четко выявились атомы В. Полученные атомные координаты даны в 3-м столбце табл. 1. Разница с результатами Ито достигает 0,025 (0,12 Å в координатах z). Тетраэдры двух сортов стали значительно более правильными: расстояния $\text{Si} - \text{O} = 1,57; 1,58; 1,63; 1,63$ Å; все три $\text{Be} - \text{O} = 1,48$, $\text{Be} - \text{OH} = 1,54$ Å, $\text{Ca} - \text{O}$ в пределах 2,35—2,66 Å. Вместо двух разных $\text{O} - \text{OH}$ у Ито (2,35; 2,52) мы в обоих случаях имели 2,46 Å.

Еще один раз та же прямая методика (с неравенствами в первой ступени) была использована при расшифровке также изоструктурного гадолинита. Его формула получается из формулы датолита CaBSiO_4OH заменой (5-зарядной) пары CaB на YBe и введением в центры симметрии ячейки (ср. рис. 3 в (6)) дополнительных двух Fe^{++} с одновременной заменой четырех OH на четыре O , что приводит к формуле $\text{FeY}_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ при двух таких

* В своем анализе Ито произвольно (чтобы согласоваться со «стандартными» установками «Интернациональных таблиц» переставил оси a и c по сравнению с минералогической установкой, которой мы пользовались во всех трех разбираемых структурах.

молекулах» в ячейке ($a = 9,87$; $b = 7,53$; $c = 4,65 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 33'$).⁽⁵⁾ не дал атомных координат гадолинита и для подтверждения изоструктурности привел лишь сравнение (качественное) интенсивности 10 дебаевских пиков плюс 9 нулевых.

Для (склонного к метамиктному распаду) гадолинита удалось получить удовлетворительную нулевую развертку $hk0$ со 115 независимыми рефлексами, которые позволили осуществить анализ, подобный двум предыдущим. О весьма в этом случае сильных неравенств определили 40 знаков опорной группы. После 2-й статистической ступени оставались неопределенными лишь 14. Вторая проекция электронной плотности дана на рис. 3, а вытекающие из нее координаты — в 4-м столбце табл. 1. К. д. был несколько выше 10% в результате метамиктности, обусловившей худшее качество рентгенограммы, а также и неопределенности атомного фактора Y ($Z = 39$), значительная часть которого замещается с одной стороны на Er ($Z = 68$), другой — на Ca ($Z = 20$).

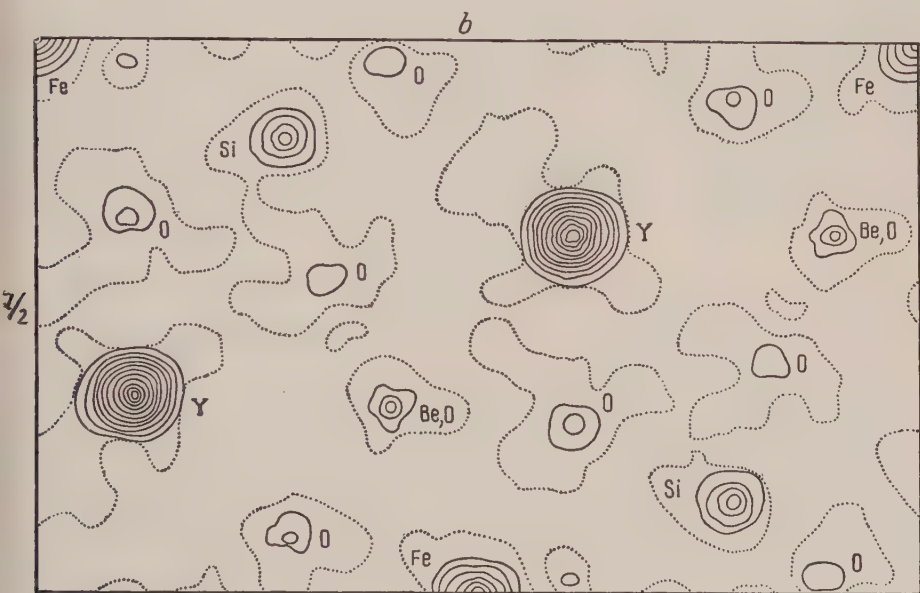


Рис. 3. Гадолинит $FeY_2Be_2Si_2O_{10}$. Проекция электронной плотности || короткой осью $c = 4,65 \text{ \AA}$

Легко увидеть, что атомные координаты гадолинита ближе к гердериту, чем к датолиту, поскольку в первые два минерала входит атом Be со значительно большим радиусом, чем B в датолите.

Поступило
4 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, И. М. Руманова, Тр. Инст. кристаллогр., в. 9 103 (1954).
- ² Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, Зап. Минерал. общ., 85, № 1 (1956). ³ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, М., 1947. ⁴ H. Strunz, Mineralogische Tabellen, Leipzig, 1949. ⁵ T. Ito, H. Mori, Acta Crystall., 6, 24 (1953). ⁶ Н. В. Белов, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 8, 13 (1954).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Е. РУЖЕНЦЕВ

ВЕРХНЕКАМЕННОУГОЛЬНЫЕ АММОНОИДЕИ В СРЕДНЕЙ АЗИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 25 XII 1956)

В совместной статье А. Д. Миклухо-Маклая и В. Е. Руженцева (¹) было сообщено о нахождении верхнекаменноугольных аммоноидей на хребте Кара-Чатыр в Южной Фергане. Переданная мне для изучения коллекция представляет значительный научный интерес, поскольку до последнего времени аммоноидеи указанного возраста были известны только на Урале и в Северной Америке. Поэтому кроме списка обнаруженных форм, приведенного в указанной выше статье, целесообразно дать описание двух видов, из которых один является новым, а другой был охарактеризован прежде только по юным раковинам.

Uddenites ferganensis Ruzhencev, sp. nov.

Г о л о т и п — ПИН № 1226/1; оренбургский ярус хр. Кара-Чатыр в Южной Фергане.

Ф о р м а (рис. 1, а, б). Раковина дискоидальная, инволютная, с небольшим умбо. Вентральная сторона довольно узкая, в общем плоская, слабо развитой срединной бороздой. Вентральный край отчетливый, хотя и округленный. Боковые стороны гораздо более широкие, почти плоские. По направлению от периферии к умбо на них выделяются три зоны: слегка вогнутая, слегка выпуклая и плоская, несколько покатая внутрь. Ширина первых двух зон в общем равна ширине третьей. Умбональный край резкий. Умбональная стенка очень узкая, крутая.

Размеры:	Д	В	Ш	Ду	В/Д	Ш/Д	Ду/Д
№ 1226/1	48,0	26,2	12,7	6,6	0,55	0,26	0,14
№ 1226/2	40,0	21,5	10,6	6,0	0,54	0,27	0,15

С к у л ь п т у р а. Раковинный слой сохранился очень плохо, поэтому детали скульптуры не ясны. Можно лишь заметить, что на вентральной стороне поперечные струйки образуют довольно глубокий синус.

Л о п а с т н а я л и н и я (рис. 2). Вентральная лопасть узкая, не очень длинная, вверху несколько сжатая, внизу трехзубчатая. Средний ее зубчик несколько короче боковых. Первая боковая лопасть широкая, сложная, симметричная. Не очень высоким адвентивным седлом она подразделена на две части совершенно различной ширины и формы: внешнюю — очень широкую, в свою очередь двураздельную и внутреннюю — узкую, простую, в общем ланцетовидную. Внешний зубчик широкой части бывает или простым или двузубчатым. Основание узкой ветви первой боковой лопасти находится почти на одном уровне с основанием вентральной лопасти; основание широкой части несколько приподнято. Вторая боковая лопасть узкая, несколько асимметричная, обычно остроконечная, но, как исключение, зазубренная; ее основание расположено значительно выше основания узкой ветви предыдущей лопасти. Остальные лопасти простые, приострен-

ные. Всех боковых лопастей 7—8, умбональных — 2. Внешнее седло узкое, сравнительно невысокое. Первое и второе боковые седла более широкие и высокие; их вершины находятся приблизительно на одном уровне. Третье боковое седло значительно меньше двух предшествующих.

Общие замечания. В 1954 г. Миллер и Фёрниш⁽⁵⁾ разделили род *Uddenites* на два: виды с более примитивной лопастной линией они оставили в составе *Uddenites* (тип — *U. schucherti* Böse), а для видов с более сложной лопастной линией предложили новое родовое название *Uddenoceras* (тип — *U. oweni* Miller et Furnish). С таким делением можно согласиться. Описанный выше *U. ferganensis* sp. nov. представляет низшую стадию в эволюции *Uddenites*. Будучи наиболее близким и сходным с уральским *U. sakmarensis* Ruzh., он отличается от последнего рядом особенностей:

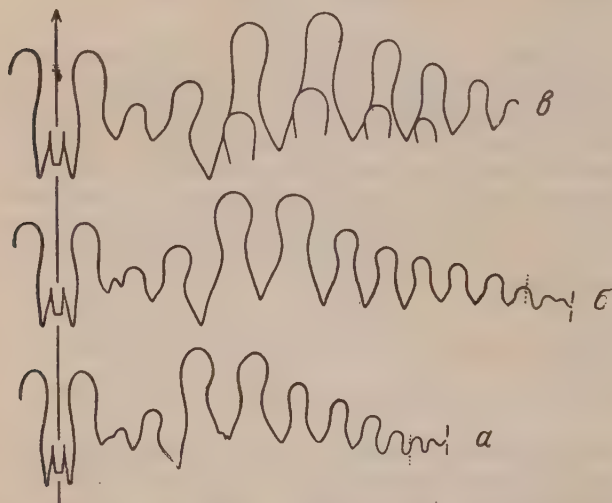


Рис. 2. Лопастные линии *Uddenites ferganensis* Ruzh., sp. nov.: а — голотип № 1226/1 при $B = 15,6$ мм и $Ш = 8,0$ мм; б — паратип № 1226/2 при $B = 21,0$ мм и $Ш = 10,5$ мм; в — паратип № 1226/3 при $Ш = 11,0$ мм (во всех случаях $3 \times$)

очень слабым развитием вентральной борозды, более широкой и менее глубокой вентральной лопастью, более приподнятым положением второй боковой лопасти. Первая из отмеченных особенностей, так же как и наблюдающаяся иногда зазубренность основания второй боковой лопасти, сближает *U. ferganensis* sp. nov. с предковым родом *Prouddenites*, указывая на некоторую примитивность описанного нового вида.

Местонахождение. 7 экземпляров найдены в запад-

ной части хр. Кара-Чатыр (Южная Фергана), в линзах черного известняка нижней части оренбургского яруса (дастарского горизонта А. Д. Милухо-Маклая).

Paraschistoceras optatum Ruzhencev

Paraschistoceras optatum: Руженцев, 1950, стр. 122, табл. VI, фиг. 3—6, рис. 44, а, 45.

Голотип — ПИН № 320/1604; жигулевский ярус левого берега р. Сакмары на Южном Урале.

Форма (рис. 1, в—е). В юном возрасте и во взрослом состоянии раковины существенно различны. В первом случае раковина скорее субсферическая, хотя и с широким умбо, образованная широкими, низкими, слабо объемлющими оборотами (рис. 1, в, г). Вентральная и боковые стороны сливаются в единую правильно выпуклую поверхность. Умбональный край нерезкий, широко округленный. Умбональная стенка крутая. Наружная и внутренняя поверхность concentричны или только слегка сближаются по направлению к умбо. Во взрослом состоянии раковина эллипсоидальная, с относительно более узким умбо, образованная быстро возрастающими в высоту оборотами (рис. 1, д, е). Вентральная сторона сравнительно узкая, выпуклая; она незаметно переходит в широкие уплощенные боковые стороны. Умбональный край довольно резкий, даже угловатый. Умбональная



Рис. 1. а, б — *Uddenites ferganensis* Ruzh., sp. nov. ($\times 1$); голотип № 1226/1; в, г — *Parashistoceras optatum* Ruzh. ($\times 1,5$); юный экземпляр № 1226/8; д, е — то же ($\times 1$); взрослый экземпляр № 1226/9 без жилой камеры; верхний карбон (оренбургский ярус) хр. Кара-Чатыр в Фергане.

стенка относительно широкая, крутая. Поперечное сечение оборота полуэллиптическое, причем наружная и внутренняя поверхности сильно сближаются по направлению к умбо.

Размеры:	Д	В	Ш	Ду	В/Д	Ш/Д	Ду/Д
№ 1226/9	78,0	38,0	41,7	15,7	0,49	0,53	0,20
№ 1226/8	25,0	9,5	19,7	9,5	0,38	0,79	0,38

Скульптура. В юном возрасте раковина сильно скульптурирована. Вдоль умбонального края проходят радиально вытянутые бугорки в количестве около 20 на оборот. Поверхностная скульптура представлена довольно резкими поперечными ребрышками, которые в срединной и приумбональной зонах образуют синусы, а в промежутке между ними — изгиб вперед. Кроме того, заметны гораздо более слабые продольные ребрышки, утолщающиеся при пересечении с поперечными. По мере роста раковины умбональные бугорки постепенно исчезают, поперечные ребрышки ослабевают, а продольные — соответственно усиливаются. Во взрослом состоянии преобладают продольные ребрышки, или струйки — многочисленные, густые, распространяющиеся и на умбональную стенку, но не достигающие до умбонального шва. Поперечные струйки образуют на вентральной стороне широкий и глубокий синус, а на боковой — сперва резкий изгиб вперед, а затем слабый синус.

Лопастная линия (рис. 3) состоит из 14 лопастей: вентральной, трех наружных боковых, одной умбональной, двух внутренних боковых и дорсальной, которые развиваются по формуле: $(V_1V_1) LU_1U_2 \cdot 2U_2 \cdot 1: U_2 \cdot 2ID$. Вентральная лопасть широкая, резко двураздельная. В ходе индивидуального развития наружные лопасти, особенно ветви вентральной лопасти, очень разрастаются в ширину.

Общие замечания. Сравнение юных особей этого вида, найденных на Урале и в Средней Азии, говорит о полном их сходстве. Вместе с тем ферганский материал позволяет установить характер возрастных изменений и особенности строения вполне взрослых раковин. В 1940 г. Миллер и Фёрниш ⁽⁴⁾ высказались за объединение рода *Paraschistoceras* с ранее установленным родом *Schistoceras*. Приведенные выше данные показывают, что раковины этих родов во взрослом состоянии действительно очень сходны. Однако резкое различие юных раковин, подчеркивающее разную степень онтогенетического ускорения, заставляет меня по-прежнему ⁽²⁾ рассматривать *Paraschistoceras* и *Schistoceras* как два самостоятельных рода.

Местонахождение. 27 экземпляров найдены в западной части хр. Кара-Чатыр (Южная Фергана), в линзах черного известняка нижней части оренбургского яруса.

Верхнекаменноугольные амmonoидеи хорошо и в массовом количестве известны только на Урале и в Северной Америке, причем, несмотря на огромную разобщенность в пространстве, они обнаруживают поразительное сходство. Это, естественно, ставило вопрос о взаимосвязи соответствующих морей, без чего не могло бы быть такой общности родового состава. Нахождение в северных предгорьях Туркестанского хребта рода *Eoschistoceras* ⁽³⁾,

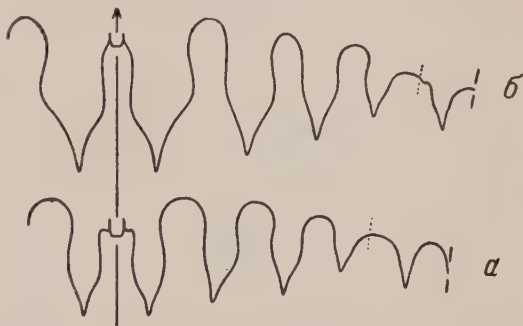


Рис. 3. Лопастные линии *Paraschistoceras optatum* Ruzh.: а — юный экземпляр № 1226/8 при $B=9,6$ мм и $Ш=19,0$ мм ($3\times$); б — взрослый экземпляр № 1226/9 при $B=26,2$ мм и $Ш=33,0$ мм ($1,5\times$)

происходящего, по-видимому, из самых высоких слоев среднего карбона уже наводило на мысль, что взаимосвязь осуществлялась через районы Средней Азии. Теперь в Фергане установлены роды *Uddenites*, *Agathiceras*, *Aristoceras*, *Paraschistoceras* и *Glaphyrites*; все они известны в верхнем карбоне как Урала, так и Северной Америки. Поэтому уже с большим основанием можно утверждать, что верхнекаменноугольные моря Урала, Средней Азии и Северной Америки были непрерывно связаны между собою (через геосинклиналь Тетис на запад), образуя единую зоогеографическую провинцию.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Миклухо-Маклай, В. Е. Руженцев, ДАН, 110, № 3 (1956).
² В. Е. Руженцев, Тр. Палеонт. инст., 29 (1950). ³ В. Е. Руженцев, ДАН, 83, № 6 (1952). ⁴ A. K. Miller, W. M. Furnish, J. Paleont., 14, № 6 (1940).
⁵ A. K. Miller, W. M. Furnish, J. Paleont., 28, № 5 (1954).

З. П. ЖЕМКОВА

О РАЗРАСТАНИЯХ ТРОФОБЛАСТА В ФИБРИНОИДНОМ ВЕЩЕСТВЕ ПЛАЦЕНТЫ ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Н. Н. Аничксым 11 II 1957)

По вопросу о разрастаниях клеточного трофобласта в фибриноидном веществе плаценты человека существуют различные мнения. Некоторые авторы (^{1, 3-6}) отмечают наличие клеток трофобласта в фибриноидном веществе плаценты и принимают их за сохранившиеся элементы клеточных узлов. Другие (^{7, 8}) полагают, что клетки, обнаруживаемые во внутриплацентарных гематомах, будто бы возникают из синцитиального трофобласта ворсин. По Шредеру (⁴), эти разрастания трофобласта следует считать патологическими. Увеличение количества фибриноидного вещества в плаценте рассматривается всеми как признак ее «постарения». Что же касается происхождения фибриноида, то единого мнения по этому вопросу не имеется. Часть авторов (^{2, 3-5}) связывает его образование с некробиотическими изменениями эмбриональных и частично материнских тканей. Другие (^{10, 11}) отождествляют его с фибрином крови.

Настоящая работа посвящена изучению изменений, наступающих в плазмодиальном и клеточном слоях трофобласта ворсин во второй половине беременности в условиях окружения их фибриноидным веществом. Материалом для изучения служили 50 плацент, полученных при преждевременных родах на 18, 20, 22, 24, 26, 30 и 34 неделях беременности и при нормальных срочных родах. Материал фиксировался в жидкости Карнуа, ценкер-формоле, 10% формалине и заливался в парафин. Срезы толщиной в 7—8 μ окрашивались азур-эозином, железным гематоксилином, по Маллори, по Футу. Часть препаратов для выявления рибонуклеиновой кислоты была обработана по методу Браше. Для исследования динамики накопления фибриноидного вещества просмотрены, кроме того, препараты 40 плацент, относящихся к первой половине беременности, начиная с 7 недели.

Фибриноидное вещество встречается в плаценте уже на ранних стадиях ее развития. В это время оно обнаруживается в месте прикрепления ворсин к децидуальной оболочке матки и в некоторых, так называемых клеточных, узлах плаценты. Во второй половине беременности количество фибриноидного вещества увеличивается. Оно откладывается на поверхности ворсин, на хориальной и базальной пластинках. Местами образуются большие конгломераты, состоящие из нескольких ворсин, спаянных друг с другом фибриноидными массами. Отложение фибриноида приводит к выключению значительной поверхности ворсин из обмена веществ между материнской и зародышевой кровью.

Наружный покров ворсин во второй половине беременности по-прежнему состоит из двух слоев — клеточного и плазмодиального. Элементы клеточного слоя длительное время сохраняют способность к пролиферации. Митотически делящиеся клетки можно встретить на 24, 26 и 34 неделях беременности. Клетки трофобласта становятся только менее заметными, так как разница в интенсивности окраски между клеточным и плазмодиальным слоями сглаживается вследствие снижения базофилии протоплазмы последнего. Клетки трофобласта на некоторых ворсинках еще крупны и имеют оваль-

ную форму. Местами они довольно сильно уплощаются и вытягиваются в длину. Ядра уменьшаются в размерах, хроматин же распределяется более равномерно. По мере увеличения срока беременности количество уплощенных клеток нарастает. Некоторые из них глубоко погружаются в плазмодиальный слой. Непрерывность клеточного слоя на ворсинах местами нарушается.

Плазмодиальный трофобласт в начале второй половины беременности образует довольно толстый слой с большим числом ядер. Местами они собираются в отдельные группы. Многие из них интенсивно окрашиваются гематоксилином. К концу беременности плазмодиальный слой приобретает неровные очертания. Во многих ворсинках можно видеть большие скопления ядер, разделенных тонкими безъядерными участками протоплазмы. Базофилия протоплазмы становится слабее. Долгое время на поверхности плазмодия сохраняется «щеточная» каемка.

Наружный покров ворсин, когда они частично или полностью окружены фибриноидом, претерпевает различные изменения. В части ворсин наблюдается полное исчезновение трофобласта, вследствие чего фибриноид приходит в непосредственное соприкосновение с их соединительнотканной стромой. В других ворсинках при отложении на их поверхности фибриноидного вещества трофобласт подвергается изменениям, характер которых неодинаков в его разных слоях. Плазмодиальный трофобласт при соединении с фибриноидом подвергается некробиозу и распадается. Его обрывки в виде бесформенных темноокрашенных масс можно видеть еще некоторое время в прилежащих к ворсинке слоях фибриноида (рис. 1). На изученном материале ни разу не удалось проследить образования клеток трофобласта из плазмодиального трофобласта, как на это указывает Томсен (⁷, ⁸). В то же время клеточный трофобласт обнаруживает явления пролиферации. Клетки трофобласта в месте их контакта с фибриноидом начинают увеличиваться в размерах. Из уплощенных они становятся призматическими или полигональными и часто приобретают двух-трехрядное расположение (рис. 2). В их ядрах встречаются амитотические перешнуровки. Митозы встречаются значительно реже. Цитоплазма увеличивающихся клеток вначале окрашивается слабо. В дальнейшем они начинают проникать в фибриноид поодиночке или в виде сплошного пласта (рис. 3). По мере продвижения клеток в фибриноиде они растут, становятся круглыми или овальными. Их величина неодинакова (рис. 4). Размеры многих из них превышают в несколько раз величину тех клеток трофобласта, которые входят в состав наружного покрова ворсин. По мере увеличения тела клеток усиливается базофилия их цитоплазмы, зависящая от присутствия рибонуклеиновой кислоты. Рибонуклеопротейды либо распределяются в них равномерно, либо концентрируются вокруг ядра, и количество их постепенно уменьшается по направлению к периферии клетки. Цитоплазма некоторых элементов вакуолизируется. Большое овальное ядро занимает центральную часть клетки. Хроматин скопляется по периферии ядра, а в центре образуется участок просветления, в котором четко выступают одно — два ядрышка. Во многих клетках имеются амитотические перешнуровки. Иногда удается видеть и плазматомию клеточного тела. Встречаются двух-, трех- и даже четырехъядерные элементы. Митозы чрезвычайно редки. Вокруг отдельных клеток в фибриноидном веществе образуются полости «разжижения», появление которых, по-видимому, можно связать с резорбирующей деятельностью этих элементов.

Таким образом, во второй половине беременности наблюдается активное заселение клетками трофобласта фибриноидных масс, которое было отмечено во всех изученных плацентах. Клетки трофобласта, встречая хороший питательный субстрат в виде фибриноида, начинают в него вращать и как бы образуют в плаценте своеобразную культуру тканей.

Строение трофобласта в разных участках плодного пузыря человека определяется его взаимоотношениями с соседними тканями. В плаценте, где трофобласт омывается жидкой средой (материнской кровью), на его сво-

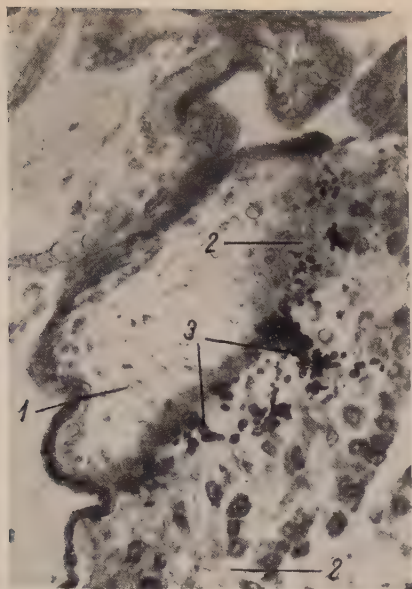


Рис. 1



Рис. 2]

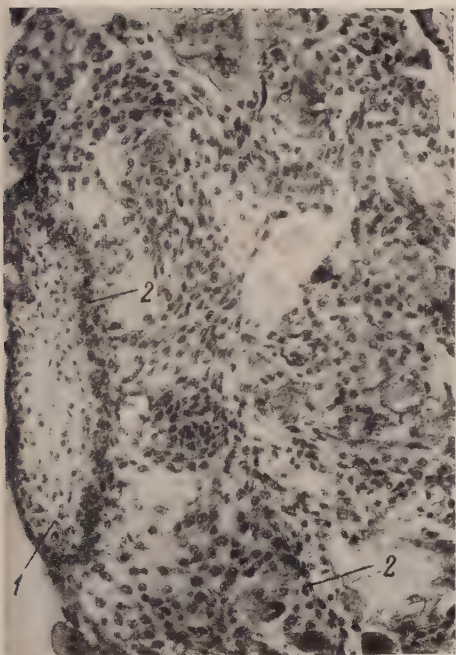


Рис. 3

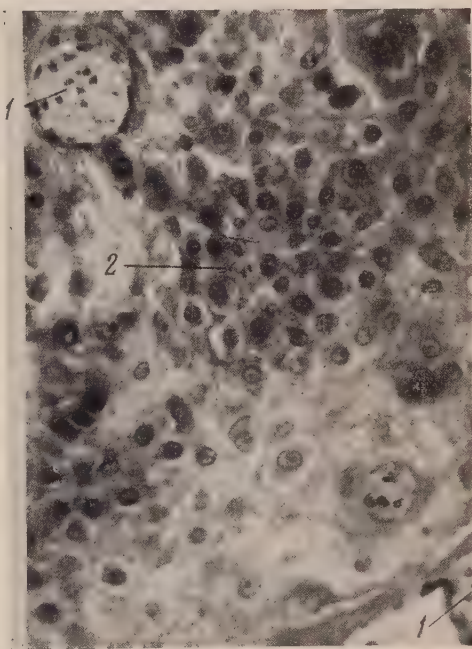


Рис. 4

Рис. 1. Плацента человека при беременности 20 недель: 1 — ворсинки, 2 — элементы клеточного слоя ворсин, врастающих в фибриноид, 3 — плазмодинальный трофобласт в состоянии некролиза и распада. Об. 20, ок. 10×

Рис. 2. Плацента человека при беременности 30 недель: 1 — ворсинка, 2 — хориальная пластинка, 3 — фибриноидное вещество, 4 — увеличивающиеся клетки трофобласта. Об. 20, ок. 7×

Рис. 3. Плацента человека при беременности 26 недель: 1 — ворсинки, 2 — разрастания клеточного трофобласта в фибриноиде. Об. 20, ок. 5×

Рис. 4. Плацента человека при беременности 24 недели: 1 — ворсинки, соединенные фибриноидом, 2 — клетки трофобласта, заселяющие фибриноид. Об. 20, ок. 10×

бодной поверхности образуется плазмодий. На границе с децидуальной тканью, как, например, в месте прикрепления ворсин и в области гладкого хориона, трофобласт имеет клеточное строение. При соединении с фибриноидом элементы клеточного трофобласта проникают в него и часто образуют массивные разрастания. Элементы этих разрастаний обладают способностью к пролиферации. При всех этих условиях клеточный трофобласт не имеет свободной поверхности. Плазмодиальный трофобласт обладает другими особенностями. Для сохранения его обычных морфологических и функциональных свойств необходим контакт с материнской кровью. При соединении же с децидуальной тканью и фибриноидом он подвергается некробиозу и исчезает. По своим свойствам трофобласт, строго говоря, не укладывается в обычную гистологическую классификацию, предусматривающую всего четыре группы тканей. Развившись в филогенезе из эктодермального зачатка, он приобрел совершенно своеобразные и в то же время неодинаковые в его различных участках свойства особой провизорной ткани, составляющей зародышевую часть плаценты и обеспечивающей обмен веществ между материнским и зародышевым организмами. С позиций филогенетической системы тканей ⁽¹²⁾ его было бы целесообразно выделить в особый тканевой тип.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
4 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Grosser, Vergleichende Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Eihäute und der Placenta mit besonderer Berücksichtigung des Menschen, Wien u. Leipzig, 1909.
- ² O. Grosser, Zs. f. Anat. u. Entwicklungsgesch., **76**, H. 1/3, 304 (1925).
- ³ A. Fischel, Lehrbuch der Entwicklung des Menschen, Teil 1, Wien u. Berlin, 1929, S. 19—276.
- ⁴ R. Schröder, Handb. d. mikr. Anatomie des Menschen, **7**, Teil 1, Harn und Geschlechtsapparat, Berlin, 1930.
- ⁵ R. Meyer, Handb. d. spez. path. Anat. u. Histol., **7**, Teil 1, Berlin, 1930, S. 625—672.
- ⁶ H. Stieve, Zs. f. mikr. Anat. Forsch., **48**, 287 (1940).
- ⁷ K. Thomsen, Arch. f. Gynäk., **185**, 221 (1954).
- ⁸ K. Thomsen, H. Blankenburg, Arch. f. Gynäk., **187**, № 5, 638 (1956).
- ⁹ G. Wislocki, E. Dempsey, Anat. Rec., **123**, № 2, 133 (1955).
- ¹⁰ W. Busanny-Caspary, Virchow's Arch., **322**, 452 (1952).
- ¹¹ M. Singer, G. Wislocki, Anat. Rec., **102**, № 2, 175 (1948).
- ¹² Н. Г. Хлопин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, Изд. АН СССР, 1946.

Т. С. ИВАНОВА

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТОНКОГО ОТДЕЛА КИШЕЧНИКА

(Представлено академиком К. М. Быковым 21 I 1957)

Морфология периферических рецепторных приборов тонкого кишечника в настоящее время привлекает внимание неврoгистологов (1-4).

Объектом наших исследований служили кошки. При изучении указанных структур нами использовался метод метиленовой сини в прописи А. С. Догеля. На тотальных препаратах кишечника нам удалось установить, что у кошки мякотные волокна в кишку поступают из брыжейки в составе нервного ствола. Отдельное мякотное волокно после выхода из нервного ствола дихотомически делится на ряд веточек, которые распространяются по мышечной ткани кишечника в продольном и кольцевом направлениях.



Рис. 1. Чувствительное окончание кустиковой формы в мышечном слое. Об. 90, ок. 10×

Одно из таких мякотных волокон представлено на рис. 1. Данное волокно дает на своем пути безмякотные волокна, которые многократно дихотомически делятся, образуя сложное древовидное окончание. Терминальные веточки заканчиваются очень часто бляшками.

Мякотное волокно, представленное на рис. 2, лежит в мышечной ткани кишечника. На препарате можно наблюдать, как данное волокно несколько раз делится и образует афферентное окончание древовидной формы. Многие терминалы оканчиваются бляшками различной величины. Подобные афферентные окончания, очевидно, нужно толковать как окончания периферических отростков клеток спинномозговых ганглиев.

Кроме вышеописанных рецепторов, в тонком отделе кишечника кошки нам удалось обнаружить чувствительные окончания кустиковой формы, которые располагаются либо в стромах ганглия, либо по периферии его в мышечной ткани.



Рис. 2. Чувствительное окончание древовидной формы в мышечном слое. Об. 90, ок. 10 ×



Рис. 3. Чувствительное окончание кустиковой формы в строме ганглия. Об. 90, ок. 10 ×

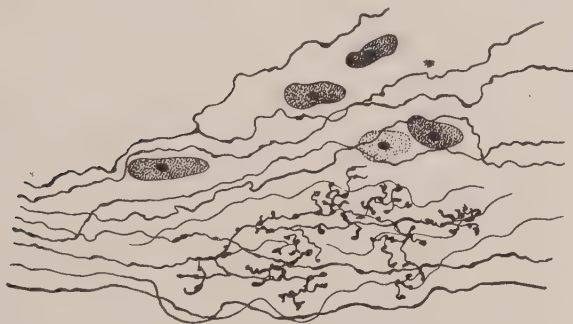


Рис. 4. Чувствительное окончание кустиковой формы в нервном стволе. Об. 90, ок. 10 ×

На рис. 3 представлено афферентное окончание в виде кустика, расположенного между нервными клетками в строме ганглия. Основное безмякотное волокно, сильно извиваясь, многократно ветвится. Терминали веточек оканчиваются бляшками и колечками.

На рис. 4 показано, как за счет ветвления безмякотного волокна возникли афферентные окончания, терминали которых имеют форму бляшек и колечек. Данные кустиковые образования располагаются вдоль нервного ствола по периферии ганглия межмышечного сплетения.

Полученный нами материал дает возможность сделать вывод, что тонкий кишечник взрослых кошек иннервируется чувствительными приборами, возникшими из мякотных и безмякотных нервных волокон. Мякотные волокна являются отростками чувствительных клеток цереброспинального происхождения. Безмякотные волокна являются отростками чувствительных клеток II типа Догеля.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
15 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. W. Carpenter, J. Comparat. Neurol., 29, 553 (1918). ² Е. М. Крохина, Арх. анат. гистол. и эмбриол., 29, № 5 (1952). ³ О. Н. Виноградова, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 29, № 4 (1952). ⁴ Н. Г. Колосов, Вестн. ЛГУ, Зоология, № 9 (1956).

В. Н. КУЛИКОВА

СЛУЧАЙ ГЕРМАФРОДИТИЗМА ГОНАДЫ У МЕДУЗЫ РАТКЕА ОСТОПУНСТАТА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 7 II 1957)

При просмотре материала по размножению гидроидной медузы *Rathkea ostopunctata* (M. Sars.) (сем. Margelidae), собранного летом 1954 г. на Мурманской биологической станции в Дальних Зеленцах, нами был обнаружен интересный случай развития яйцевых клеток в мужской гонаде, хотя, как правило, эта медуза раздельнопола. Вообще среди кишечнополостных известен ряд видов, для части из которых гермафродитизм—явление закономерное, а у других он обнаруживается лишь у незначительного числа особей. К первым относится, например, медуза *Amphogona apsteini*, у которой гонады расположены на восьми радиальных каналах, при этом мужские и женские чередуются между собой ⁽¹⁾.

Гермафродитны также *Eudendrium simplex* ⁽²⁾, *Eleutheria* и *Cladonema*; у двух последних форм половые продукты развиваются в особой выводковой полости, причем яйцеклетки расположены на оральной, а сперматозонды на аборальной ее стенке ⁽³⁾. Во всех этих случаях речь идет о гермафродитизме не железы, а особи. Кроме указанных примеров, случайный гермафродитизм был обнаружен у *Clava multicornis*, *Leomedea conferta* и некоторых тропических *Stylasteroidae* ⁽⁴⁾.

В качестве примера кишечнополостного с гермафродитной гонадой можно указать на *Clava squamata* (M.) ⁽⁵⁾. Хотя это нормально раздельнополая форма, Фейн ⁽⁵⁾ находил изредка встречающиеся мужские гермафродитные гонофоры, в которых наряду с основной массой развивающихся семенных клеток имелись одиночные крупные яйцеклетки. При этом он не наблюдал никогда в таких гонофорах больше одной яйцевой клетки, да и та в конце концов резорбировалась. Подобные гермафродитные мужские гонады были найдены нами у медузы *Rathkea ostopunctata*. Материал собирался с 20 и 30 VI; фиксатором служила жидкость Буэна, срезы окрашивались железным гематоксилином по Гейденгайну. Среди 92 особей с развивающимися половыми продуктами 40 экземпляров оказались с мужскими, 49 — с женскими и 3 — с гермафродитными гонадами.

Развитие половых клеток происходит на манубриуме медузы. У самцов гонада имеет вид вздутия неправильной формы, иногда сплошь, а иногда с перерывами окружающего манубриума.

Указанные три случая гермафродитной гонады несколько отличаются друг от друга. У одного экземпляра среди мужских половых клеток на разных стадиях развития наблюдались два крупных овоцита, лежащих на противоположных сторонах манубриума. У другого экземпляра найдена одна такая клетка. И, наконец, в третьем случае имелось только несколько групп мелких овоцитов (рис. 1, а). Подобные скопления мелких овоцитов встречались и в первых двух случаях — они располагались или около крупных овоцитов или лежали отдельно. Крупные овоциты находились ближе к наружной поверхности гонады.

Каких-либо видимых нарушений процесса сперматогенеза в этих гонадах заметить не удалось. Сравнение овоцитов, найденных в мужской гонаде, с соответствующими стадиями овогенеза нормальных женских особей по-

казало, что у них нет никаких признаков дегенерации. Эти три овоцита еще не достигли максимального развития: их размеры были 18—20 μ , а

при нормальном овогенезе наряду с такими же клетками присутствуют и более крупные (25—32 μ). По состоянию ядра овоциты гермафродитных особей не отличались от овоцитов такой же величины при нормальном овогенезе. В том и в другом случае в ядре четко выражены оболочка, округлое ядрышко и тонкие нитевидные хромосомы хромомерного строения (рис. 1, б, в). Мелкие овоциты гермафродитных гонад ничем не отличались от таковых в нормальных женских гонадах, они обладали относительно крупным ядром и ядрышком.

В литературе описан ряд случаев появления яйцевых клеток в семенниках раздельнополых видов и среди других групп животных. Безенберг, например, указывает, что у сенокосца *Acantholophus* среди 200 самцов в трех случаях он нашел развивающиеся яйцеклетки⁽⁶⁾. Приводимый им рисунок (28, 28a) чрезвычайно напоминает найденные нами картины. У ракообразных аналогичное явление отмечено Зографом⁽⁷⁾ у *Lepidurus* (*Apus*) *productus*. Он наблюдал среди стадий сперматогенеза типично развитый яйцевой фолликул.

Можно отметить и обратные соотношения — наличие семенных долей в гонадах самок. Такое явление среди ракообразных еще в 1889 г. было описано Бернардом у *Triops cancriformis*⁽⁸⁾. В последнее время сделаны интересные наблюдения над этим же видом: оказалось, что южные популяции имеют самцов и самок; севернее самцы встречаются спорадически, а в еще более северных районах ареала распространения этого вида (Британия, Швеция) попадаются только гермафродитные самки, имеющие *ovotestis*⁽⁹⁾.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Browne, Hydromedusae, in The Fauna and Geography of the Maldive and Laccadive Archipelagoes, 2, 1906.
- ² S. Motz-Kossowska, Arch. Zool. expér., 3 (1905).
- ³ C. Hartlaub, Zool. Anz., 9 (1886); 10 (1887).
- ⁴ H. Broch, Hydroida in Tierwelt der Nord- und Ostsee, 13 (1928).
- ⁵ B. Föyn, Roux'Arch. Entw.-mech., 109 (1927); 110 (1927).
- ⁶ H. Bösenberg, Zool. Anz., 28 (1904).
- ⁷ N. Zograf, Zool. Anz., 30, (1906).
- ⁸ H. Bernard, Nature, 43 (1889).
- ⁹ R. Longhurst, Bull. Brit. Museum (Natural History), Zoology, 3, № 1 (1955).

Рис. 1. Участки гермафродитной гонады
3 экземпляров *Rathkea oscorpunctata*

И. П. НИКИТИНА

**УСЛОВНЫЕ ИНТЕРОЦЕПТИВНЫЕ И ЭКСТЕРОЦЕПТИВНЫЕ
РЕФЛЕКСЫ ПРИ ОГРАНИЧЕННОМ ПОСТУПЛЕНИИ СОЛИ
В ОРГАНИЗМ**

(Представлено академиком К. М. Быковым 14 XI 1956)

В продолжение работ (¹⁻⁴, ⁶, ⁷) по изучению закономерностей деятельности внутреннего химического анализатора мы выполнили серию исследований в условиях экспериментально измененного солевого баланса в организме. Были выработаны пищевые и двигательно-оборонительные условные рефлексы на орошение слизистой изолированного отрезка кишечной петли 1—1,5% раствором поваренной соли и дифференцировочное торможение на орошение кишечной петли воды. При дополнительной солевой нагрузке (путем ректального введения раствора соли) наблюдалось падение величины положительных солевых интероцептивных рефлексов и растормаживание дифференцировки, что свидетельствовало об изменении функционального состояния внутреннего химического анализатора (⁴).

В ходе дальнейшего исследования этих вопросов встала задача изучения функционального состояния внутреннего химического анализатора в условиях не повышенного по сравнению с исходным, а пониженного поступления NaCl в организм. Для этого в условиях хронических опытов у собак, имеющих выведенный наружу проток околоушной слюнной железы и изолированный отрезок тонкой кишки (по Тири-Велла), были выработаны условные рефлексы: а) солевые интероцептивные (орошение кишечной петли 1—1,5% раствором NaCl — положительный раздражитель; орошение водой — дифференцировка к нему) на базе пищевого подкрепления (у собаки Мильки) и на базе двигательно-оборонительной реакции (у собаки Нерика), б) экстероцептивные зрительные (зажигание лампочки: свет левый — положительный раздражитель, свет правый — дифференцированный раздражитель на базе пищевого подкрепления (у собаки Мильки) и кожные экстероцептивные (действие касалки в области бедра с ритмом 1 раз в секунду — положительный раздражитель и 1 раз в 5 секунд — дифференцировочный раздражитель) на базе двигательно-оборонительного рефлекса. Последние служили материалом для сравнения. Соответственно характеру изучаемых реакций велась регистрация слюноотделения в делениях шкалы, кимографическая запись движения задней лапы (по методике Н. Н. Поляковой (⁵)) и характера дыхания.

После установления исходных величин экстеро- и интероцептивных условных рефлексов, а также контрольных опытов, показывающих, что 5—7-дневный перерыв в работе не вызывает существенных сдвигов в динамике условнорефлекторной деятельности, изменялся солевой режим подопытных собак. Для значительного уменьшения поступления солей в организм животные переводились на относительно «бессолевую» диету. Из обычного пищевого рациона исключалась не только соль как таковая, но также хлеб и мясо, содержащие NaCl. Последнее (мясо) заменялось казеином (10 г в сутки), добавляемым вместе с сахаром (50 г) и маслом (20 г) к овсяной каше.

Как показали опыты, во время содержания животных на указанной диете имели место отчетливые изменения величин интероцептивных условных рефлексов.

Приведем в качестве примера протокол одного из контрольных опытов (собака Милька, опыт 10 XI 1953 г., табл. 1).

Таблица 1

Время	Условный раздражитель	Время изоли- рованного дей- ствия, сек.	Латентный период, сек.	Величина ус- ловного слю- ноотделения
15 ч. 33 м.	Свет левый(+)	30	9	27
15 ч. 41 м.	Свет правый (—)	30	14	6
15 ч. 46 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1,0% (+)	30	6	5
16 ч. 00 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1,0% (+)	30	4	11
16 ч. 05 м.	Орошение кишечника водой (—)	30	25	5
16 ч. 10 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1,0%	30	8	13
16 ч. 15 м.	Свет левый	30	11	20

11 XI собака Милька была переведена на бессолевую диету. В условиях измененного солевого обмена наблюдалось значительное повышение интероцептивного солевого рефлекса и улучшение дифференцировки. В то же время на экстероцептивные пищевые рефлексы бессолевая диета не оказала влияния.

В подтверждение сказанного приведем протокол опыта, проведенного на 6 день содержания животного на бессолевой диете (собака Милька, опыт 16 XI 1953, табл. 2).

Таблица 2

Время	Условный раздражитель	Время изоли- рованного дей- ствия, сек.	Латентный период, сек.	Величина ус- ловного слю- ноотделения
16 ч.	Свет левый	30	8	24
16 ч. 16 м.	Свет правый	30	14	10
16 ч. 21 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1,0%	30	3	33
16 ч. 26 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1,0%	30	3	30
16 ч. 31 м.	Орошение кишечника водой	30	8	8
16 ч. 36 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1,0%	30	4	27
16 ч. 41 м.	Свет левый	30	5	19

Изменения в характере протекания интероцептивных солевых рефлексов имели место на всем протяжении содержания животного на бессолевой диете и быстро сглаживались при переводе животного на обычный пищевой рацион. Как видно из данных табл. 3, на 2 день после прекращения бессолевой диеты величины условных рефлексов вернулись к исходным (опыт 18 XI 1953 г.).

Таблица 3

Время	Условный раздражитель	Время изоли- рованного дей- ствия, сек.	Латентный период, сек.	Величина ус- ловного слю- ноотделения
12 ч. 10 м.	Свет левый	30	6	22
12 ч. 15 м.	Свет правый	30	6	5
12 ч. 20 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1%	30	8	6
12 ч. 25 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1%	30	6	12
12 ч. 30 м.	Орошение кишечника водой	30	22	1
12 ч. 35 м.	Орошение кишечника раств. NaCl 1%	30	11	6
12 ч. 40 м.	Свет левый	30	7	18

Уменьшение солевого баланса столь же отчетливо сказалось и на двигательнo-оборонительных условных солевых рефлексах. Так, в контрольном опыте положительный интероцептивный сигнал вызывал многократные подъемы лапы и значительное усиление и учащение дыхания; дифференцировка не была полной; собака переступала с лапы на лапу, а дыхание незначительно учащалось (рис. 1).

На 3 день резко ограниченного поступления солей в организм кортикальный анализ интероцептивных раздражителей претерпел характерные изменения. Положительный условный сигнал несколько усилился: частота подъемов лапы заметно увеличилась. В то же время дифференцировка улучшилась, сделалась полной «нулевой». Усиление тормозного процесса нашло свое выражение в виде последовательного торможения. Вслед за пробой тормозного раздражителя положительный интероцептивный условный рефлекс в течение 12 мин. не проявлялся. Экстероцептивные условные рефлексы, как и в предыдущем варианте опытов, при этом остались неизменными (рис. 2).

Подобные результаты были получены нами и при повторных применениях бессолевой диеты, после постановки, соответственно, контрольных опытов. И в этих опытах имели место изменения рефлексов; усиливался интероцептивный солевой положительный условный рефлекс и улучшалась дифференцировка по сравнению с контрольными показателями.

Параллельно вышеописанным исследованиям была проведена дополнительная серия опытов по биохимическому анализу мочи. В течение дли-

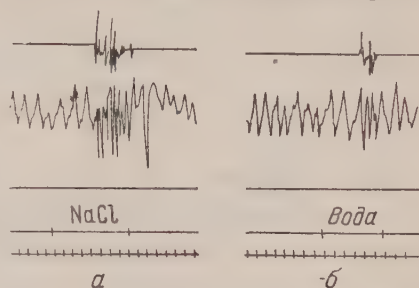


Рис. 1. *а* — положительный двигательнo-оборонительный условный рефлекс на орошение кишечной петли 1,5% NaCl, *б* — дифференцировка на орошение кишечной петли водой. Сверху вниз — движение задней конечности; дыхание, отметка безусловного раздражителя; отметка условного раздражителя; отметка времени 5 сек.

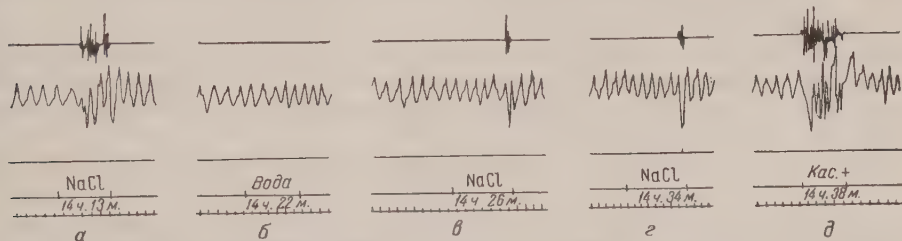


Рис. 2. *а* — положительный двигательнo-оборонительный условный рефлекс во время бессолевой диеты; *б* — дифференцировка на орошение кишечной петли водой во время бессолевой диеты; *в*, *г* — последовательное торможение положительного условного рефлекса после применения дифференцировочного сигнала; *д* — экстероцептивный положительный условный рефлекс (кожно-оборонительный). Обозначения те же, что и на рис. 1

тельного срока во время постановки контрольных опытов определялось количество NaCl по способу Мора в утренней порции мочи. В этот период оно равнялось в среднем 0,08%, во время же бессолевой диеты содержание NaCl в моче падало до 0,03—0,02%. Таким образом, в условиях экспериментально вызванной солевой недостаточности нарушения интероцептивных рефлексов и гуморальные сдвиги протекают синхронно.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
23 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Ш. Айрапетьянц, Высшая нервная деятельность и рецепторы внутренних органов. Изд. АН СССР, 1952; Тр. Инст. физиол. им. И. П. Павлова, 5 (1956).
- ² К. М. Быков, Журн. высш. нервн. деят., 5, в. 4 (1955). ³ Н. Е. Василевская, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 3 (1949); Физиол. журн. СССР, 1, в. 1,2 (1955). ⁴ И. П. Никитина, ДАН, 109, № 3 (1956). ⁵ Н. Н. Полякова, Физиол. журн. СССР, 41, 103 (1955). ⁶ А. А. Савич, Диссертация, СПб, 1913. ⁷ С. Б. Хазен, Диссертация, СПб, 1908.

Н. М. ПЕТРУНЬ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЫХАНИЯ ЧЕЛОВЕКА ЧЕРЕЗ РАЗЛИЧНЫЕ УЧАСТКИ КОЖИ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 15 I 1957)

В предыдущих исследованиях (^{7, 8a}) нами было установлено, что через кожу человека в состоянии покоя поглощается в среднем $174,6 \text{ см}^3 \text{ O}_2$ в час и выделяется $174,0 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ в час и что на интенсивность этого процесса оказывает влияние как внешняя температура, так и физическая работа. Данных же по изучению топографических особенностей дыхания у человека для всей поверхности кожи в литературе нами не обнаружено. Имеются лишь разрозненные данные о выделении CO_2 и поглощении O_2 через кожу кисти и предплечья (^{6, 12, 21-23}), через кожу культи и здоровой конечности (²), через кожу живота у здоровых и больных детей (¹¹). В работах (^{4, 14, 16, 20}) изучалось прохождение CO_2 через кожу плеча из различных вод, насыщенных углекислотой, а в работах (¹⁷⁻¹⁹) — прохождение O_2 через кожу предплечья из водной среды, насыщенной кислородом. Однако, как показали Хельде и Себерг (¹⁵), скорость кожного всасывания на различных участках разная. Поэтому можно было предположить, что и дыхание через различные участки кожи протекает по-разному. Выяснение этого вопроса представляет большой интерес для промышленной и сельскохозяйственной токсикологии.

Для изучения топографических особенностей дыхания через кожу нами проведены исследования на 10 практически здоровых лицах (6 мужчин и 4 женщины), находившихся в состоянии покоя (лежа на спине или на животе) на протяжении одного, реже двух часов при температуре воздуха $20-25^\circ$.

Для проведения исследований нами сконструирован специальный аппарат (рис. 1), состоящий из приемника и газоаналитической части. Приемник служит резервуаром воздуха, который во время исследования соприкасается с исследуемым участком кожи, а в газоаналитической части улавливаются водяные пары и CO_2 .

Изучение дыхания через кожу проводилось на следующих участках: грудь, живот, спина, поясница, бедро спереди и сзади, кисть и предплечье обеих рук, стопа и голень обеих ног.

Перед исследованием все участки кожи, через которые определялось поглощение O_2 и выделение CO_2 обмывались и обезжиривались. Затем на эти участки накладывались и герметически прикреплялись приемники; конечности заключались в плетизмографы, изготовленные из прорезиненной ткани. После этого к каждому приемнику и плетизмографу присоединяли газоаналитическую часть аппарата и приступали к исследованию.

Благодаря периодическому сжиманию и разжиманию включенного в систему аппарата механического насоса в аппарате создавалась рециркуляция воздуха. Последний, проходя через U-образный сосуд с серной кислотой, освобождался от водяных паров, а в поглотителе с микропористой пластиной, заполненном раствором барита, — от углекислоты. По окончании исследования, оттитровав находящийся в поглотителе раствор барита щавелевой кислотой, узнавали количество связанной в нем CO_2 . Затем весь воз-

дух из приемника вытеснялся в стеклянный сосуд и исследовался в несколько модифицированном нами аппарате Орса (⁸⁶). По изменению газового состава воздуха в приемниках и плетизмографах за время исследования и по количеству связанной в поглотителях CO_2 определяли величину поглощенного кожей различных участков кислорода и выделившейся углекислоты с точностью до 0,05%. Кроме того по разнице в весе серной кислоты в U-образном сосуде до и после исследования определялось количество водяных паров, выделившихся через соответствующий участок кожи.

Наряду с определением выделившейся через кожу CO_2 и поглощенного O_2 мы исследовали легочный газообмен (методом Дуглас — Холдена), температуру кожи, а также потоотделение тех участков, на которых изучалось дыхание через кожу.

Результаты исследования интенсивности дыхания через различные участки кожи и сравнение их с данными о легочном газообмене приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, газообмен через различные участки кожи происходит с разной интенсивностью. Самый высокий газообмен происходит через кожу живота, он составляет 124,65 см³/час поглощенного O_2 и 126,52 см³/час выделившейся CO_2 в пересчете на 1 м² поверхности кожи. Менее интенсивно происходит дыхание через кожу спины, еще меньше через кожу груди, затем поясницы, бедра и области предплечья и кисти, и, наконец, самая низкая интенсивность дыхания через кожу обнаружена в области голени и стопы. Так, интенсивность дыхания через кожу живота в 2 раза больше интенсивности дыхания через кожу бедра и в 4—5 раз больше, чем через кожу голени и стопы. Различия в интенсивности дыхания разных участков кожи отмечено у всех испытуемых. Дыхание через кожу для разных участков (в пересчете на 1 м² поверхности) колеблется от 124,65 см³/час до 28,9 см³/час поглощенного O_2 и от 126,52 см³/час до 28,74 см³/час выделившейся CO_2 . Отношение выделившейся CO_2 к поглощенному O_2 колеблется от 0,98 до 1,007.

У некоторых испытуемых отмечались небольшие отклонения величин газообмена через отдельные участки кожи от средних данных как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Самый интенсивный газообмен через кожу живота отмечен у испытуемого Т. Поглощение O_2 и выделение CO_2 у него было одинаковым и составляло 145,74 см³/час. Самый же низкий газообмен через кожу отмечен у испытуемых Т-ко и К., у которых дыхание через кожу живота составляло всего 76—80% от средних величин.

Необходимо отметить, что у всех испытуемых женщин обнаружены более высокие величины газообмена через кожу груди и живота, чем у мужчин: поглощение O_2 через кожу в области груди колебалось у женщин от 109,9 см³/час до 142,57 см³/час, а выделение CO_2 — от 114,05 см³/час до 142,57 см³/час, а у мужчин, соответственно, от 61,9 см³/час до 113,4 см³/час и от 61,19 см³/час до 113,4 см³/час. Поглощение O_2 и выделение CO_2 через кожу живота у лиц женского пола было на 12% больше средних данных. На всех других участках кожи интенсивность газообмена у лиц мужского и женского пола была почти одинаковой.

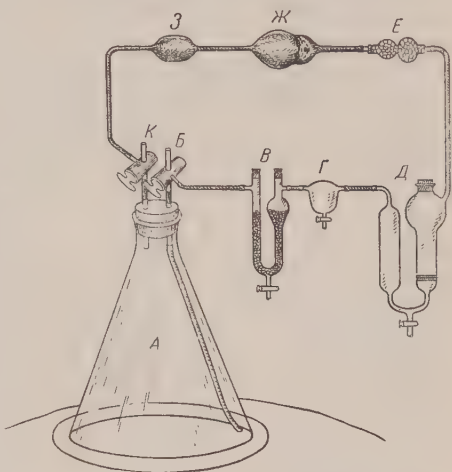


Рис. 1. Схема аппарата для изучения дыхания через различные участки кожи: А — стеклянный приемник, В и К — трехходовые краны, В — сосуд с концентрированной H_2SO_4 для поглощения водяных паров, Г — каплеуловитель, Д — поглотитель CO_2 , Е — хлоркальциевая трубка, Ж — механический насос, З — резиновый шарик-термобарометр

Таким образом у всех испытуемых обнаружены топографические особенности дыхания через кожу, причем интенсивность дыхания через кожу снижается по направлению к периферии, т. е. к конечностям.

Таблица 1

Дыхание человека через различные участки кожи при нормальной температуре окружающего воздуха (средние данные)

Исследуемый участок	Дыхание через кожу (в см ³ на 1 м ²)			Отношение дыхания через кожу к легочному (в %)	
	поглощ. O ₂	выделен. CO ₂	дыхат. коэффиц.	поглощ. O ₂	выделен. CO ₂
Живот	124,65	126,52	0,98	128,08	154,1
Спина	118,8	116,47	1,01	109,36	123,51
Грудь	108,43	108,43	1,0	103,1	131,88
Поясница	97,85	97,85	1,0	89,98	105,89
Бедро					
сзади	78,77	78,19	1,007	72,91	83,46
спереди	76,03	76,64	0,99	78,66	92,21
Предплечье и кисть					
левой руки	39,12	39,62	0,99	36,92	46,65
правой руки	38,80	38,62	1,006	38,86	47,11
Стопа и голень					
левой ноги	32,74	32,74	1,0	30,18	35,11
правой ноги	28,90	28,74	1,007	29,96	34,76

Из приведенных данных становится понятным тот разноречивый в величинах поглещенного O₂ и выделившейся CO₂, полученных разными авторами (2, 11-13, 17-19, 21, 22). Это произошло по той причине, что не учитывались наличия топографических особенностей, так как в приемник заключался тот участок кожи, через который методически легче всего изучать газообмен, т. е. в большинстве случаев кожа кисти и предплечья. Полученные результаты эти авторы пересчитывали на всю поверхность тела. Так, например, в результате таких пересчетов выделившейся CO₂ через кожу кисти и предплечья на всю поверхность тела, Барат (12) пришел к выводу, что в покое при температуре 25° выделение CO₂ через кожу колеблется у отдельных испытуемых от 29,1 до 42,1 см³/час на 1 м² поверхности, в то время как полученные нами данные (8а) о выделении CO₂ со всей поверхности кожи, пересчитанные на 1 м² поверхности, колеблются у большинства испытуемых от 70 до 147 см³/час, т. е. оказываются в 2,5—3,5 раза больше, чем у Барата. Однако если сравнить приведенное Баратом количество выделившейся CO₂ через кожу кисти и предплечья с нашими данными для того же участка, то оказывается, что они почти одинаковы; они составляют по нашим данным от 33 до 49 см³/час, а по данным Барата — от 29,1 до 42,1 см³/час.

Проведенное одновременно с изучением дыхания через различные участки кожи определение легочного газообмена дало возможность сравнить эти величины. Это сравнение показало, что при обычной температуре внешней среды в состоянии покоя дыхание через кожу живота, спины и груди происходит более интенсивно, чем через легкие (в пересчете на 1 м² поверхности обоих) и составляет 128,08—103,1% по поглещению O₂ и 154,1—131,88% по выделению CO₂. Газообмен через кожу поясницы почти такой же, как и через легкие и составляет по отношению к легочному 89,98% по O₂ и 105,69% по CO₂. Дыхание через кожу остальных участков происходит менее интенсивно, чем через легкие (72,91—29,96% по O₂ и 83,46—34,76% по CO₂).

Далее мы задались целью выяснить, от чего зависит наличие разницы в интенсивности дыхания через отдельные участки кожи. Было высказано предположение (1, 5, 9, 10), что газообмен через кожу находится в тесной связи с деятельностью потовых желез. Для проверки этого предположения

мы произвели подсчет количества потовых желез на тех участках кожи, через которые изучался газообмен. Однако при сопоставлении количества потовых желез на разных участках кожи с интенсивностью газообмена через них нам не удалось обнаружить какого-либо закономерного соответствия между этими показателями. Тогда, исходя из указания Я. Куно⁽³⁾ о том, что потовые железы делятся на активные и пассивные, мы решили проверить, зависит ли на интенсивности дыхания через кожу различная склонность испытуемых к потению, а также существует ли какая-либо связь между интенсивностью дыхания через отдельные участки кожи и интенсивностью потоотделения. Для выяснения этого вопроса мы проделали пробу Минора (смазывание всей поверхности тела раствором йода, спирта и касторового масла, а затем покрывание ее тонким слоем воднорастворимого крахмала). Результаты этих исследований показали, что интенсивность газообмена через отдельные участки кожи зависит от деятельности потовых желез. Кроме того обнаружилось полное соответствие индивидуальных особенностей дыхания через различные участки кожи с индивидуальными особенностями потоотделения.

Проведенное измерение температуры различных участков кожи и сравнение ее с интенсивностью газообмена через эти участки показало наличие соответствия также между величиной температуры кожи и интенсивностью газообмена, т. е., что дыхание через кожу происходит более интенсивно на тех участках, температура которых более высокая.

Так как дыхание через различные участки кожи происходит с разной интенсивностью, возникает предположение, что и восприимчивость различных участков кожи к различным газообразным веществам также разная.

Киевский научно-исследовательский институт
гигиены труда и профессиональных заболеваний

Поступило
4 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Ф. В е р и г о, Основы физиологии человека и высших животных, 2, 1909.
- А. Г. Ж и р о н к и н, Е. Г. З ы к и н а, Сборн. научн. тр. Ленингр. научн.-иссл. инст. про-
изир., в. 5, 6 (1948).
- ³ Я. К у н о, Тр. 15 Междунар. физиол. конгр. 9—17 августа 1935,
—Л., 1935, стр. 227.
- ⁴ Д. Л а ш к е в и ч, Мед. вестн., № 6 (1868).
- ⁵ В. К о р -
а г и н, И. Б а ш л а в и н, Вопр. курортол., № 1, 3 (1937).
- ⁶ М. М о р а ч е в с к и й,
вопросу о выделении водяных паров и углекислоты кожей лихорадящих больных, Диссер-
тация, СПб, 1884.
- ⁷ Н. М. П е т р у н ь, ДАН, 93, № 4, 745 (1953).
- ⁸ Н. М. П е т р у н ь,
АН, а) 101, № 1 (1956); б) 111, № 1 (1956).
- ⁹ А. М. Ч е р е в к о в, Руководство к изу-
чению нормальной физиологии человека, Харьков, 1914.
- ¹⁰ С. И. Ч и р ь в е в, Физиоло-
гия человека, Киев, 1889.
- ¹¹ Е. Е. Ш е с т о в с к а я, Тр. Воен.-мед. акад. им. С. М. Ки-
ова, 52, 239 (1952).
- ¹² W. B a r r a t t, J. Physiol., 22, 206 (1897).
- ¹³ S. G e r l a c h,
Arch. Anat. Physiol. u. Wissensch. Med., 431 (1851).
- ¹⁴ H. H e d i g e r, Klin. Wchnschr.,
1553 (1928).
- ¹⁵ M. H e l d e, G. S e e b e r g, Acta Derm.-Venerol., 33, № 4, 290 (1953).
- Н. H ä u s s l e r, Balneologie, 5, 217 (1936).
- ¹⁷ L. K i h n, B. R a c k o w, Med.
onatsschr., 8, № 1, 22 (1954).
- ¹⁸ L. K i h n, Zs. Ges. Exp. Med., 124, 1, 18 (1954).
- L. K i h n, Wissensch. Zs. d. Friedrich-Schiller Univ. Math. Naturwiss. Reihe, 4, № 1, 209,
954 (1955).
- ²⁰ K. K r a m e r, Balneologie, 1, 4—8, (1935).
- ²¹ L. A. S h a w, A. C. M e s -
e r, S. W e i s s, Am. J. Physiol., 90, № 1, 107 (1929).
- ²² L. S h a w, A. C. M e s s e r, Am.
Physiol., 98, № 1, 93 (1931).
- ²³ G. Z u e l z e r, Zs. Klin. Med., 53, 403 (1904).

Г. М. ИГНАТЬЕВА

МОРФО-ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗЫ ВЫЛУПЛЕНИЯ БЕЛУГИ — *HUSO HUSO* (L.)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 20 II 1957)

Показано, что у осетровых рыб выделение фермента вылупления, снижающего прочность оболочек перед выклевом (^{1, 2}), осуществляется под контролем ряда условий (^{1, 3}), действующих по-разному в зависимости от стадии развития зародыша (³). Поскольку фермент этот у осетровых вырабатывается железой вылупления, было высказано предположение (³), что различия в действии этих условий связаны с ее различным морфо-физиологическим состоянием на определенных стадиях развития зародышей. Знание процессов, приводящих к освобождению зародыша от яичевых оболочек имеет практическое значение в связи с вопросом о причинах растянутости выклева при инкубации икры в производственных условиях. Для более глубокого понимания этих процессов необходимо знать строение железы вылупления и изменения ее функции в течение всего периода существования этого провизорного органа. Литературные данные (^{2, 4, 5}) в этом отношении не достаточно полны.

Нами было предпринято морфофизиологическое исследование железы вылупления белуги — *Huso huso* (Linné), в котором наряду с изучением структуры органа определялась и его ферментативная активность по методике, предложенной Зотиным (¹).

Были использованы главным образом зародыши и личинки из партии икры белуги, инкубировавшейся в аппаратах Ющенко на рыбоводном пункте Аздорьбвода в хут. Рогожкино (♀ № 2, осеменение 12 IV 1955 г. в 10 час. 30 мин., единичный выклев 1 V 1955 г. в 17 час. 30 мин.). Инкубация продолжалась 460 час. при средней температуре 8,2°. Личинки содержали в аппарате Чаликова, средняя температура за период наблюдений 13,0°.

Жидкостями Буэна, Гелли и 4% формалином фиксировали зародыши на стадиях 25, 28, 30, 31, 32, 34 и 35 (описание стадий см. (²)), личинок на стадии единичного выклева, массового выклева и через 48, 72, 100, 123, 144, 168 и 183 часа после единичного выклева (далее соответственно обозначаются как личинки 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 дня после выклева, который продолжался более суток*). Отдельные стадии, кроме того, фиксировали по Колачеву—Насонову и Аояма. Материал заливали в парафин, и срезы толщиной в 5 и 7 μ окрашивали по азановому методу Гейденгайна, по Маллори и железным гематоксилином, а осмированные и импрегнированные серебром препараты докрашивали сафранином.

Результаты определений (рис. 1) показывают, что фермент в железе появляется после 28 стадии; ферментативная активность железы по мере развития зародыша увеличивается, достигая максимума к 35 стадии, после чего происходит быстрый выброс фермента в перивителлиновое пространство. На этом, однако, секреторный цикл железы не заканчивается; у вы-

* Возраст личинок выражается часами развития ввиду отсутствия таблиц по стадиям развития личинок до начала жаберного дыхания.

лупившихся личинок на протяжении трех дней продолжается накопление фермента, а затем ферментативная активность начинает постепенно снижаться и на шестые сутки после выклева фермент уже не обнаруживается.

Изменению ферментативной активности железы соответствуют определенные изменения в ее морфологии. Железа закладывается еще задолго до начала ее функционирования. На стадии 25 она располагается впереди головного мозга в виде полулунной пластинки, на стадии 28 — в виде более выпуклой подушечки. На сагиттальном разрезе через зародыши 25 и 28 стадий железа представляет собой клиновидное расширение передней стенки кишки, которое плотно срослось с уплощенным двухслойным покровным эпителием. На этих стадиях она образована многоядерным энтодермальным эпителием, клетки которого чрезвычайно богаты желтком. По мере обособления головы железа как бы растягивается ею, постепенно становясь однорядной и смещаясь на нижнюю поверхность головы зародыша. Об изменениях, происходящих в железе вылупления до выклева, дает пред-

ставление рис. 2. Видно постепенное накопление в ней гранул секрета, которые по азанову методу окрашиваются различно: более «молодые» (по-видимому, более жидкие) — в голубовато-серый цвет, и более зрелые, скапливающиеся постепенно в апикальной части клеток энтодермального, собственно железистого слоя — в красный. Параллельно накоплению секрета идет уменьшение количества желтка, располагающегося в базальной части клеток этого слоя. Секрет появляется только на 30 стадии (рис. 2 а), на 28 его еще нет, соответственно данным по ферментативной активности железы.

На 35 стадии в железе имеются мощные скопления секрета. На рис. 2 б (31 стадия) можно видеть начало подрастания клеток внутреннего слоя покровного эпителия под железу. Этот процесс заканчивается к 35 стадии (рис. 2 в), и железа к этому времени состоит уже из трех слоев клеток, оказываясь как бы обособленной от подлежащих тканей. На препаратах, обработанных обычными методами (Буэн, Гелли, формалин) в железе обнаруживается большее число вакуолей, чем на предыдущих стадиях и меняется форма ядер. На препаратах железы вылупления белуги, фиксированных по Колачеву — Насонову на 30, 32, 34 стадиях, и у двухдневной личинки в ткани железы нет никаких вакуолей, но зато видны интенсивно чернящиеся осмием капли жира, по расположению и величине в общем соответствующие вакуолям, видимым на препаратах, обработанных другими методами, при которых жир растворяется.

У личинок на стадии единичного выклева железа почти полностью свободна от секрета, причем в ней еще есть желток (рис. 3 а). Следовательно, описываемый секрет действительно представляет собой фермент вылупления или субстрат, его содержащий. После выклева число скоплений секрета вновь начинает возрастать вплоть до 3 дня (рис. 3 б), а затем уменьшается; но даже у 6-дневной личинки (рис. 3 в) можно видеть в остатках железистой ткани отдельные скопления секрета. При этом структура железы вылупления меняется, происходит постепенная деградация и распад железистой ткани.

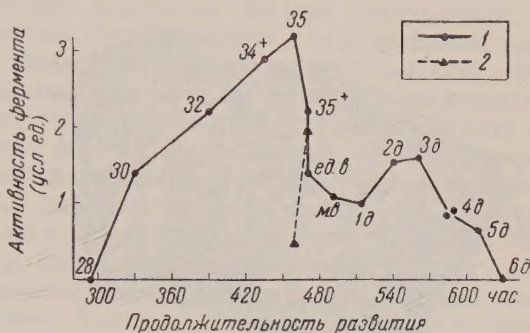


Рис. 1. Динамика накопления и выделения фермента вылупления у белуги: 30 — 35+ — номера стадий развития зародышей; ед, в — личинки единичного выклева; мв — личинки массового выклева; 1 д — 6 д — возраст личинок в днях; 1 — активность фермента в железе вылупления, 2 — в первителлиновой жидкости

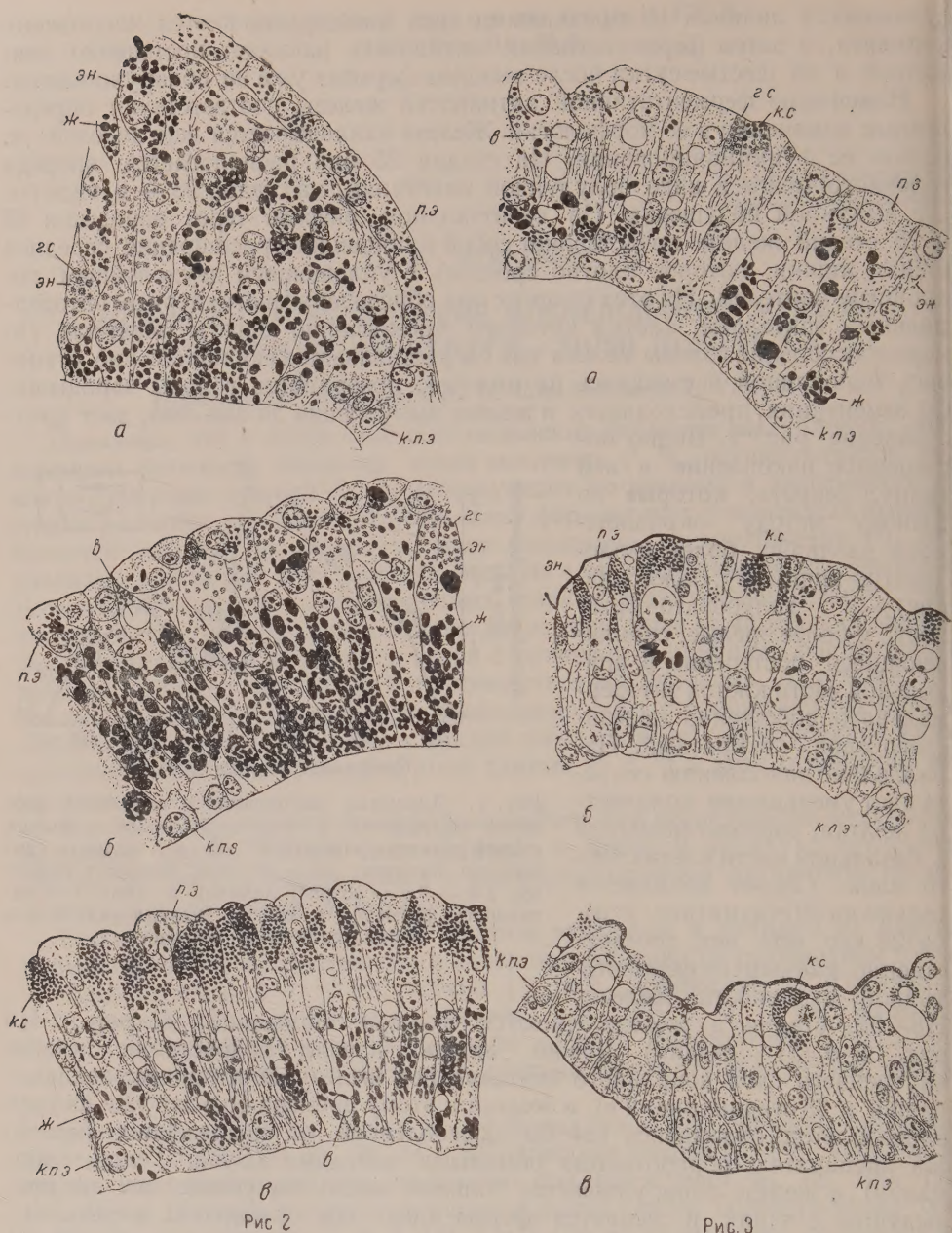


Рис 2

Рис. 3

Рис. 2 *. Железа вылупления белуги до выклева: а — на 30 стадии; б — на 31 стадии; в — на 35 стадии; п. э. — покровный эпителий; эн — энтодермальные клетки; к. п. э. — клетки подстилающего слоя эпителия; ж — желток; г — вакуоли; г. с — неправильной формы гранулы (или капли) секрета, окрашивающиеся в голубовато-серый цвет; к. с — шаровидные гранулы секрета, окрашивающиеся в красный цвет

Рис. 3 *. Железа вылупления белуги после выклева: а — у личинки на стадии единичного выклева; б — у трехдневной личинки; в — у шестидневной личинки, остальные обозначения, как на рис. 2

* Рисунки с препаратов, окрашенных азаном по Гейденгайну, выполнены с помощью рисовального аппарата Аббе, на уровне столика микроскопа; ок. 7, им. об. 90 ×

Уже через сутки после выклева в клетках железы, кроме прежних округлых, оптически пустых вакуолей, появляются другие: менее правильной формы, наполненные зернистым содержимым — детритом. Число таких вакуолей на следующих сроках фиксации увеличивается; клетки среднего, энтодермального слоя становятся ниже, желток из них исчезает, ядра приобретают все более неправильные очертания, причем часть их подвергается лизису и пикнозу; утонченные стенки вакуолей, расположенных у самой поверхности железы, разрываются, часть очень уплотнившихся скоплений секрета выходит наружу. В подстилающем эпителиальном слое в это время число клеток увеличивается, они становятся выше — образуются зачатки усиков. И наконец, у 6-дневной личинки остатки сильно вакуолизированной железистой ткани видны лишь на голове между усиками и в виде тонкой полоски, окаймляющей рот. Сравнение препаратов железы вылупления зародышей и личинок из разных партий икры белуги и севрюги показывает, что наблюдаемые на одинаковых стадиях гистологические картины чрезвычайно сходны. Это позволяет сделать вывод, что физиологические и морфологические изменения железы вылупления у осетровых рыб, в отличие от костистых (?), приурочены к определенным стадиям развития всего зародыша. Последнее обстоятельство объясняет, почему зародыши осетровых при разных условиях вылупляются на сходных, характерных для начала выклева, стадиях развития (^{2,3}). Параллелизм в накоплении секрета и исчезновении желтка указывает на то, что последний, по-видимому, служит источником образования секрета. Поскольку желток в железе содержится в избытке (вылупление происходит при незавершенной резорбции желтка), это дает зародышу возможность в разных условиях существования, и прежде всего при варьирующих температурах инкубации, подойти к моменту выклева с необходимым для ослабления оболочек количеством фермента в железе. Таким образом, не имеющее, на первый взгляд, приспособительного значения образование секрета в железе вылупления после выклева на самом деле оказывается следствием жизненно важного приспособления, обеспечивающего своевременный выход зародышей осетровых из оболочек в варьирующих условиях среды.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
12 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Зотин, Строение, свойства и значение яйцевых оболочек зародышей осетровых и лососевых рыб, Кандидатская диссертация, М., 1953. ² Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб, М., 1954. ³ Г. М. Игнатьева, ДАН, 109, № 6 (1956). ⁴ А. М. Завадский, Тр. Общ. естеств. Казанск. унив., 44, в. 1, 1911. ⁵ Н. Л. Гербильский, в кн. Проблемы современной эмбриологии, Л., 1956. ⁶ Г. М. Игнатьева, ДАН, 107, № 3 (1956). ⁷ Е. А. Бабурина, Г. А. Бузников, ДАН, 113, № 6 (1957).

